

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 323**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014** **E 14306692 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017** **EP 2878618**

54 Título: **Materiales ignífugos**

30 Prioridad:

28.11.2013 AU 2013904607

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

28.11.2017

73 Titular/es:

**NEXANS (100.0%)
4, Allée de l'Arche
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**ALEXANDER, GRAEME y
IVANOV, IVAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 323 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

Materiales ignífugos

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a materiales ignífugos.

La invención se describirá en relación con composiciones poliméricas que tienen propiedades ignífugas útiles y que pueden usarse en una variedad de aplicaciones, en las que la conservación de la función en el caso de un incendio es necesaria. La presente invención se describirá con referencia al aislamiento para cables eléctricos, en el que la conservación de las propiedades aislantes eléctricas es necesaria, aunque se apreciará que la invención puede usarse en otras aplicaciones que requieren un aislamiento ignífugo.

15 Antecedentes de la invención

Las aplicaciones de cables eléctricos consisten normalmente en un conductor eléctrico central rodeado por al menos una capa aislante. Tales cables se usan ampliamente en edificios y de hecho forman la base de casi todos los circuitos eléctricos en edificios de viviendas, de oficinas e industriales. En algunas aplicaciones, por ejemplo en circuitos de comunicación y de alimentación eléctrica de emergencia, existe un requisito de cables que continúen funcionando y proporcionando una integridad de circuito incluso cuando se someten a un fuego, y hay una amplia gama de normas para los cables de este tipo. Para cumplir alguna de estas normas, normalmente se requiere que los cables mantengan al menos la integridad de circuito eléctrico cuando se calientan hasta una temperatura especificada (por ejemplo 650°C, 750°C, 950°C, 1050°C) de una manera prescrita y durante un tiempo especificado (por ejemplo 15 min, 30 min, 60 min, 2 horas). En algunos casos, los cables se someten a choques mecánicos regulares durante la fase de calentamiento. Por ejemplo, pueden someterse a una pulverización o un chorro de agua o bien en las últimas fases del ciclo de calentamiento o bien tras la fase de calentamiento. Para cumplir una norma dada, normalmente se requiere que un cable mantenga la integridad de circuito durante toda la prueba. Por tanto, es importante que el aislamiento mantenga una baja conductividad (incluso tras un calentamiento prolongado a altas temperaturas), mantenga su forma de modo que no se contraiga ni se agriete, y sea mecánicamente fuerte, particularmente si se requiere que permanezca en su sitio durante el choque, tal como el que resulta del impacto mecánico debido a una exposición a una pulverización o un chorro de agua. También es deseable que la capa de aislamiento que queda tras el calentamiento resista el acceso de agua si se requiere que el cable continúe funcionando durante la exposición a pulverización de agua durante breves periodos.

Un método para mejorar el rendimiento a alta temperatura de un cable aislado ha sido envolver el conductor del cable con cinta hecha con fibras de vidrio y recubierta con mica. Tales cintas se envuelven alrededor del conductor durante la producción y entonces se aplica al menos una capa de aislamiento. Tras exponerse a temperaturas crecientes, la(s) capa(s) externa(s) se degrada(n) y se desprende(n), pero las fibras de vidrio mantienen la mica en su sitio. Se ha encontrado que estas cintas son eficaces para mantener la integridad de circuito en incendios, pero son bastante caras. Además, el proceso de envolver la cinta alrededor del conductor es relativamente lento en comparación con otras etapas de producción de cables, y por tanto la envoltura con la cinta ralentiza la producción global del cable, aumentando de nuevo el coste. Un recubrimiento ignífugo que puede aplicarse durante la producción del cable mediante extrusión, evitando de ese modo el uso de cintas, es deseable.

Ciertas composiciones que presentan resistencia al fuego no presentan también de manera adecuada una alta resistividad eléctrica a temperatura elevada. Cuando se usan en aplicaciones de cables, estas composiciones proporcionan sólo aislamiento térmico y/o una barrera física entre el conductor y las consolas o bandejas de metal de soporte y tienden a ser eléctricamente conductoras en una situación de incendio, conduciendo a un fallo del circuito. En este caso deben realizarse etapas adicionales para garantizar que se mantiene el aislamiento eléctrico a temperatura elevada.

Los cables ignífugos, también conocidos como cables de integridad de circuito, habitualmente se basan en composiciones de ceramificación que comprenden componentes o flujos vítreos (por ejemplo P_2O_5 (punto de fusión 340°C) de APP (poli(fosfato de amonio)), B_2O_3 (punto de fusión 450°C) de boratos y borosilicatos, y silicatos alcalinos) para proporcionar tenacidad cerámica. Sin embargo, dichos componentes vítreos tienen un inconveniente, porque aumentan la conductividad iónica y por tanto las corrientes de fuga durante un incendio, provocando un fallo temprano.

Este problema se acentúa adicionalmente mediante reacciones entre el cobre y tales vidrios. Las soluciones actuales para impedir las reacciones con el cobre y para reducir las corrientes de fuga incluyen extruir otra capa entre el conductor y el aislamiento de ceramificación. Tal capa "sacrificial" o "intermedia" puede ser, por ejemplo, de caucho de silicona.

Sin embargo, el caucho de silicona, que se usa actualmente como capa “intermedia” entre el aislamiento de ceramificación y el conductor de cobre, es caro y requiere curado en líneas de CV, añadiendo un coste adicional especialmente en combinación con el aislamiento de ceramificación termoplástico.

- 5 Por tanto, es deseable proporcionar un sustituto termoplástico para, o la eliminación de, la capa de silicona para reducir el coste.

Las soluciones de capa doble requieren un proceso más complejo. Por ejemplo, puede requerir o bien un proceso de 2 etapas o bien una extrusión con dos cabezales. Esto aumenta el coste de producción.

- 10 Además, es deseable proporcionar un material adecuado para una única etapa de extrusión para mitigar las cuestiones de procesamiento.

- 15 Como ejemplo de la técnica anterior, la tabla 1 de nuestra solicitud estadounidense en tramitación conjunta con la presente US20090099289 (Alexander – concedida a NEXANS), cuyo contenido se incorpora al presente documento mediante referencia, da a conocer composiciones que incluyen los siguientes porcentajes en peso:

TABLA 1 – MUESTRAS DEL DOCUMENTO US20090099289 % en peso			
Composiciones	A	B	C
Engage ENR 7256 (copolímero de etileno-butano)	35	35	35
EVATANE 33-45 (copolímero de etileno-acetato de vinilo)	5	5	5
ATH (trihidróxido de aluminio)	22	5	0
MDH (hidróxido de magnesio)	20	34	40
Sílice Nipsil VN3	17	20	20
TiO ₂	1	1	0

- 20 Se ha añadido dióxido de titanio, TiO₂, en cantidades pequeñas como adyuvante para la formación de minerales objetivo. La memoria descriptiva de US20090099289 se refiere al uso en una composición polimérica de sílice como material de ceramificación e hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) como material precursor que produce un material compatible en el caso de una exposición a temperatura elevada para su combinación con dicho material de ceramificación. El TiO₂ es un constituyente menor de dos de las composiciones en esta tabla, y no se identificó en el análisis del residuo tras la combustión. Los cables ignífugos se someten a prueba desde aproximadamente 650°C hasta aproximadamente 1050°C. Sin embargo, ninguna de estas composiciones pasó la prueba AS3013. De hecho, es necesario tener al menos borosilicatos de metales alcalinotérreos en la composición polimérica para pasar dicha prueba.

- 30 Además, a diferencia de los óxidos conocidos por su alta resistencia de aislamiento, tal como MgO, Al₂O₃ y SiO₂, el TiO₂ reacciona de manera adversa con el cobre a altas temperaturas formando CuO. TiO₂ en presencia de oxígeno. Por tanto, parecerá que el TiO₂ es inadecuado para su uso para cables que comprenden conductores a base de cobre.

Sumario de la invención

- 35 La presente invención aborda los problemas de la técnica anterior y proporciona una composición ignífuga que puede proporcionar resistencia al fuego y cumple el ensayo de incendio AS3013 requerido. La presente invención también proporciona un cable que comprende dicha composición ignífuga, pudiendo dicho cable mantener la integridad de circuito durante y tras la exposición al fuego.

- 40 De hecho, mediante la adición a la composición polimérica de materiales de ceramificación, particularmente materiales de ceramificación que tienen un punto de fusión por encima de una temperatura umbral, y excluyendo eventualmente materiales o flujos formadores de vidrio, particularmente materiales o flujos formadores de vidrio que tienen una fusión por debajo de dicha temperatura umbral, el problema de la formación de conductividad iónica puede mitigarse significativamente o eliminarse.

- 45 Tal como se comentó anteriormente, los cables tienen valores nominales para resistir diferentes condiciones de temperatura durante diferentes tiempos. Por tanto, un material que se funde por encima de los 650°C puede ser adecuado para su uso en un cable con un valor nominal de 650°C, pero tal material puede no ser adecuado para su uso en un cable con un valor nominal de temperatura mayor si el material forma un vidrio por debajo del valor nominal de temperatura mayor de un cable que tiene un valor nominal de temperatura mayor. En esta memoria descriptiva, los ejemplos se refieren a un valor nominal de temperatura de 1000°C.

- 55 Tal como se usa en esta memoria descriptiva, el término “materiales de ceramificación” se refiere a materiales que, individualmente o en combinación con otros materiales, forman un residuo cohesivo en el caso de una exposición a alta temperatura. El residuo puede ser inorgánico.

Tal como se usa en esta memoria descriptiva, la expresión “sustancialmente nada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ” significa que la composición ignífuga comprende como máximo el 1,5% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, preferiblemente como máximo el 1% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y más preferiblemente como máximo el 0,5% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición ignífuga que incluya al menos un polímero, más del 1% en peso de dióxido de titanio (TiO_2) como material de ceramificación y un material compatible, CaO , o un material precursor que produzca dicho material compatible, CaO , en el caso de una exposición a temperatura elevada para su combinación con dióxido de titanio (TiO_2).

10 La composición ignífuga puede incluir sustancialmente nada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La composición ignífuga puede no incluir ningún material que produzca una conductividad iónica significativa en el caso de una fusión por debajo de una temperatura umbral.

15 Según la presente invención, el polímero puede ser un polímero orgánico o un polímero inorgánico, puede ser un homopolímero o copolímero.

También pueden emplearse copolímeros de dos o más polímeros. El polímero orgánico puede comprender una mezcla o combinación de dos o más polímeros orgánicos diferentes.

20 Un polímero orgánico es uno que tiene un polímero orgánico como cadena principal del polímero. Por ejemplo, no se considera que los polímeros de silicona sean polímeros orgánicos.

25 Los polímeros inorgánicos pueden ser organopolisiloxanos. De hecho, pueden combinarse de manera útil con el/los polímero(s) orgánico(s), y proporcionar de manera beneficiosa una fuente de dióxido de silicio (que ayuda a la formación de la cerámica) con un tamaño de partícula fino, cuando se descomponen térmicamente.

El polímero orgánico puede ser, por ejemplo, un polímero termoplástico y/o un elastómero.

30 Preferiblemente, el polímero orgánico puede dar cabida a altos niveles de componentes inorgánicos, al tiempo que conserva buenas propiedades de procesamiento y mecánicas. Según la presente invención es deseable incluir en las composiciones ignífugas altos niveles de componentes inorgánicos, ya que tales composiciones tienden a tener una pérdida de peso reducida en el caso de una exposición al fuego en comparación con composiciones que tienen un contenido inorgánico menor. Por tanto, es menos probable que las composiciones cargadas con concentraciones relativamente altas de componente inorgánico se contraigan y se agrieten cuando se ceramifiquen por la acción del calor.

35 También es ventajoso que el polímero orgánico elegido no fluya ni se funda antes de su descomposición, cuando se exponga a las temperaturas elevadas que se encuentran en una situación de incendio. Los polímeros más preferidos son termoplásticos.

40 Polímeros orgánicos adecuados están disponibles comercialmente o pueden elaborarse mediante la aplicación o adaptación de técnicas conocidas. A continuación se facilitan ejemplos de polímeros orgánicos adecuados que pueden usarse, pero se apreciará que la selección de un polímero orgánico particular también se verá afectada por aspectos tales como los componentes adicionales que deben incluirse en la composición ignífuga, la manera en la que debe prepararse y aplicarse la composición, y el uso pretendido de la composición.

45 A modo de ilustración, los ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados para su uso incluyen poliolefinas, poliácrlatos, policarbonatos, poliamidas (incluyendo nailon), poliésteres, poliestirenos y poliuretanos.

50 Los elastómeros termoplásticos adecuados pueden incluir estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-butadieno-estireno (SBS) y estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS).

55 Los polímeros orgánicos que son particularmente muy adecuados para su uso en la elaboración de recubrimientos para cables son polímeros, co- y terpolímeros a base de olefinas termoplásticas disponibles comercialmente de cualquier densidad.

60 Tal como se observa, el polímero orgánico elegido dependerá en parte del uso pretendido de la composición. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones se requiere un grado de flexibilidad de la composición (tal como en recubrimientos de cables eléctricos) y, por consiguiente, será necesario elegir el polímero orgánico basándose en sus propiedades cuando se carga con aditivos. También a la hora de seleccionar el polímero orgánico debe tenerse en cuenta cualquier gas nocivo o tóxico que pueda producirse en el caso de la descomposición del polímero. Preferiblemente, el polímero orgánico usado está libre de halógeno.

65 La composición ignífuga puede incluir desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 15%, y preferiblemente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 10% en peso de polímero inorgánico.

La composición ignífuga puede incluir desde aproximadamente el 15% hasta aproximadamente el 45% de polímero orgánico, y preferiblemente desde el 35% hasta el 45% en peso de polímero orgánico.

- 5 El polímero puede ser un polímero termoendurecible, tal como, por ejemplo, polietileno reticulado (XLPE).

La composición ignífuga puede ser una composición aislante ignífuga.

- 10 La composición ignífuga puede ser una composición termoplástica ignífuga. Por tanto, dicha composición termoplástica ignífuga no es reticulable y, por tanto, no incluye ningún agente de reticulación, ningún agente de acoplamiento de silano, ningún fotoiniciador, ningún peróxido ni ningún otro aditivo que implique reticulación.

La composición ignífuga puede no incluir ningún material formador de vidrio que tenga un punto de fusión por debajo de una temperatura umbral.

- 15 La temperatura umbral puede elegirse para que sea mayor que un valor nominal de temperatura especificado de una aplicación para la que esté diseñada la composición ignífuga.

La temperatura umbral puede ser de aproximadamente 800°C.

- 20 La temperatura umbral puede ser de aproximadamente 900°C.

La temperatura umbral puede ser de aproximadamente 1000°C.

- 25 La afinidad química entre el material de ceramificación y el material compatible puede ser mayor que la afinidad química entre dicho material de ceramificación y el cobre.

El material precursor puede seleccionarse del grupo que incluye carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). El carbonato de calcio tiene una temperatura de descomposición de aproximadamente 825°C. Se observa que el carbonato de calcio no forma un vidrio ni produce una conductividad iónica significativa.

- 30 La composición ignífuga puede incluir de aproximadamente el 5% al 20%, y preferiblemente de aproximadamente el 6% al 10% en peso de material precursor. Se prefiere el carbonato de calcio.

El material precursor puede producir CaO en el caso de calentamiento.

El CaO puede combinarse con TiO_2 produciendo CaTiO_3 (perovskita).

- 40 La composición ignífuga puede incluir una o más cargas seleccionadas de silicatos no reactivos tales como talco, CaSiO_3 (wollastonita) o una mezcla de los mismos.

La composición ignífuga puede incluir de aproximadamente el 20% al 45%, y preferiblemente de aproximadamente el 32% al 43% en peso de silicatos no reactivos. Se prefiere el talco.

- 45 La composición ignífuga puede incluir una o más cargas de óxido de alto punto de fusión seleccionadas de sílice, SiO_2 , óxido de magnesio, MgO , y una mezcla de los mismos. Otras cargas de óxido de alto punto de fusión potencialmente útiles incluyen SrO y BaO .

La sílice puede ser sílice pirógena.

- 50 La composición ignífuga puede incluir de aproximadamente el 2% al 15%, y preferiblemente de aproximadamente el 10% al 15% en peso de cargas de óxido de alto punto de fusión. Se prefiere la sílice pirógena.

La carga de óxido de alto punto de fusión puede tener un punto de fusión por encima de la temperatura umbral.

- 55 La composición ignífuga puede incluir de aproximadamente el 2% al 25%, preferiblemente de aproximadamente el 5% al 16%, y más preferiblemente de aproximadamente el 6% al 10% en peso del material de ceramificación.

La composición ignífuga puede incluir de aproximadamente el 5% al 16%, y preferiblemente de aproximadamente el 6% al 10% en peso de dióxido de titanio (TiO_2).

- 60 El material de ceramificación puede tener una baja conductividad eléctrica a temperatura elevada.

La composición ignífuga puede incluir desde aproximadamente el 15% hasta el 45% en peso de polímero orgánico, de aproximadamente el 2% al 10% en peso de polímero inorgánico, de aproximadamente el 5% al 20% en peso de

- 65

carbonato de calcio, de aproximadamente el 20% al 45% en peso de talco, de aproximadamente el 2% al 15% en peso de sílice pirógena, y de aproximadamente el 6% al 10% en peso de TiO_2 .

5 Según un tercer objeto de la invención, se proporciona un cable que incluye uno o más conductores eléctricos alargados y un recubrimiento ignífugo obtenido a partir de la composición ignífuga tal como se describió anteriormente.

10 Según una realización, el recubrimiento ignífugo es termoplástico. Por tanto, dicho recubrimiento ignífugo no está reticulado. "No está reticulado" significa que dicho recubrimiento presenta una tasa de gelificación según la prueba ASTM D2765-01 que es como máximo del 20%, preferiblemente como máximo del 10%, preferiblemente como máximo del 5% y más preferiblemente del 0%.

15 El recubrimiento ignífugo puede ser un recubrimiento aislante. Un recubrimiento aislante es un recubrimiento que presenta una conductividad eléctrica que puede ser como máximo de $1,10^{-9}$ S/m (siemens por metro) (a 25°C).

El recubrimiento ignífugo puede estar en contacto físico directo con el conductor eléctrico alargado.

El conductor eléctrico alargado puede ser un conductor de cobre.

20 El recubrimiento ignífugo de la invención puede estar formado alrededor de un conductor eléctrico alargado o una pluralidad de conductores mediante extrusión (incluyendo coextrusión con otros componentes) o mediante la aplicación de uno o más recubrimientos.

25 La composición termoplástica ignífuga puede aplicarse mediante la extrusión de una única capa para formar un cable ignífugo.

30 La composición termoplástica ignífuga puede aplicarse como capa interna de una extrusión de dos capas. Dicha capa interna aísla una capa externa con respecto al conductor eléctrico alargado. De hecho, una capa externa puede aplicarse sobre dicha capa interna para proporcionar una tenacidad adicional, resistencia al agua u otras propiedades deseadas.

La composición termoplástica ignífuga puede aplicarse con un segundo material en una máquina de extrusión de dos cabezales.

35 Las composiciones ignífugas según la invención pueden usarse como aislamiento ignífugo de una única capa para cables eléctricos, o como capa intermedia interna para aislar una capa externa con respecto al conductor.

Breve descripción de los dibujos

40 Ahora se describirán realizaciones de la presente invención, sólo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

45 la Figura 1 es una ilustración esquemática de un segmento de un cable de la técnica anterior que tiene un aislamiento de dos capas;

la Figura 2 es una ilustración esquemática de un segmento de un cable según una realización de la invención que tiene un aislamiento de una única capa;

50 la Figura 3 es una imagen de SEM del residuo obtenido tras exponer al fuego un cable que comprende la composición ignífuga 1 según realizaciones de esta invención;

la Figura 4 es una imagen de SEM de la interfase entre el conductor de cobre y el residuo obtenido tras exponer al fuego un cable que comprende la composición ignífuga 1 según realizaciones de esta invención;

55 la Figura 5 es un diagrama de la composición de la Figura 4;

la Figura 6 es una imagen de SEM del residuo en masa obtenido tras exponer al fuego un cable que comprende la composición ignífuga 1 según realizaciones de esta invención;

60 la Figura 7 es un gráfico de la composición de la Figura 6;

la Figura 8 muestra un análisis de XRD del residuo obtenido tras exponer al fuego un cable que comprende la composición ignífuga 1 ó 2 según realizaciones de esta invención.

65 La Figura 9 es un gráfico de pruebas de resistencia de aislamiento de varias composiciones ignífugas.

La convención numérica usada en los dibujos es que los dígitos antes del punto indican el número del dibujo, y los dígitos después del punto son los números de referencia del elemento. Cuando sea posible, se usa el mismo número de referencia de elemento en diferentes dibujos para indicar elementos correspondientes.

- 5 Debe entenderse que, a menos que se indique de otra manera lo establecido, se pretende que los dibujos sean ilustrativos en vez de representaciones exactas, y no están dibujados necesariamente a escala. La orientación de los dibujos se elige para ilustrar las características de los objetos mostrados, y no representa necesariamente la orientación de los objetos en uso.

10 Descripción detallada de la realización o realizaciones

Se describirá la invención con referencia a varias muestras de material ignífugo tal como se describe y con referencia a los dibujos adjuntos.

- 15 La Figura 1 ilustra un segmento de un cable de la técnica anterior con un conductor central 1.02, una capa intermedia interna 1.04 y una capa externa de ceramificación 1.06. El conductor 1.02 puede ser, por ejemplo, un conductor de cobre de un único hilo o un conductor de cobre de múltiples hilos. En la figura 1, la capa intermedia interna 1.04 está hecha de caucho de silicona y forma un elemento intermedio para inhibir la interacción entre el conductor 1.02 y la capa externa de ceramificación 1.06 durante y tras la combustión. Dicho cable no forma parte de la presente invención.

- La Figura 2 ilustra un segmento de cable con un conductor central 2.02 y una única capa 2.04. El conductor 2.02 puede ser, por ejemplo, un conductor de cobre de un único hilo o un conductor de cobre de múltiples hilos. En la figura 2, la única capa 2.04 es un recubrimiento ignífugo obtenido a partir de la composición ignífuga de la presente invención y se aplica directamente al conductor. Dicho recubrimiento ignífugo no tiene un efecto perjudicial significativo sobre el conductor durante la combustión y sustituye de manera adecuada al aislamiento de dos capas del cable de la figura 1.

- Se prepararon diversas composiciones ignífugas 1 a 5 según la invención. La tabla 2 expone las proporciones de polímero, material de ceramificación, material precursor y cargas para dichas cinco composiciones ignífugas según la invención.

TABLA 2 - MUESTRAS % en peso					
	201212-1	201212-2	270612	50712	240712
Composiciones	1	2	3	4	5
Engage POE (elastómero de poliolefina)	15,0	15,0	12,0	12,0	12,0
LLDPE 7540 (polietileno de baja densidad lineal)	14,0	14,0	12,0	12,0	12,0
MAGPE (polietileno funcionalizado con anhídrido maleico)	1,0	1,0	4,0	4,0	2,0
Genioplast™ S (polímero de siloxano)	0	0	4,0	8,0	6,0
Mezcla madre (el 70% de TiO ₂ en PE)	20,0	20,0	12,0	12,0	12,0
CaCO ₃	9,0	18,0	8,0	8,0	8,0
Talco, H ₂ Mg ₃ (SiO ₃) ₄	36,0	22,0	40,0	40,0	36,0
Mg(OH) ₂	5,0	10,0	0	0	0
Sílice pirógena, SiO ₂	0	0	8,0	4,0	12,0
Composición total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Subtotal de TiO ₂ en la composición	14,0	14,0	8,4	8,4	8,4
Subtotal de polímero orgánico en la composición	30,0	30,0	32,0	36,0	32,0

- 35 Las composiciones 1 y 2 se extruyen sobre un hilo de Cu de 1,5 mm² para producir respectivamente los cables 1 y 2, que se expusieron entonces al fuego en un horno de mufla a 1.000°C durante 30 minutos. Los residuos obtenidos tras la exposición al fuego se inspeccionaron usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS).

- 40 La Figura 3 muestra una imagen de SEM (aumento de 2000x) del residuo obtenido tras exponer al fuego el cable 1. La morfología del residuo presenta una estructura de panal de abeja 3.12 que es beneficiosa para la conservación de la forma. La gran proporción de huecos 3.14 es beneficiosa para el aislamiento térmico.

- La Figura 4 (imagen de SEM, aumento de 130x) muestra la interfase 4.20 entre el residuo 4.18 obtenido tras exponer al fuego el cable 1 y el conductor de cobre 4.16 de dicho cable 1. La Figura 5 es un análisis de EDS del residuo adyacente al conductor de cobre (interfase 4.20) de la Figura 4.

- La Figura 6 (imagen de SEM, aumento de 120x) muestra la masa del residuo 6.18 obtenida tras exponer al fuego el cable 1. La Figura 7 es un análisis de EDS de la masa del residuo 6.18 obtenida tras exponer al fuego dicho cable 1.

Como conclusión, el acoplamiento de SEM y EDS muestra que se encuentran trazas de cobre en la interfase, mientras que no se encuentra nada de cobre en la masa. Por tanto, la reacción entre el cobre y el TiO_2 se suprime significativamente a temperatura elevada.

- 5 Se realizaron análisis composicionales de residuos tomados de los cables 1 y 2 expuestos al fuego usando XRD. La Figura 8 muestra los resultados de XRD para residuos tomados del cable 1 expuesto al fuego (línea discontinua) y el cable 2 expuesto al fuego (línea continua). Este análisis confirmó que una fracción significativa del TiO_2 reacciona con el CaO (liberado a partir de CaCO_3) para formar perovskita (CaTiO_3); mientras que sólo una pequeña cantidad de MgO (liberado a partir de Mg(OH)_2) reacciona con TiO_2 , dando como resultado trazas de MgTiO_3 (geikelita) y MgTi_2O_4 (armalcolita). Un resultado significativo de estos cambios era que la cantidad de rutilo (TiO_2) se redujo desde una proporción principal del residuo del cable 1 expuesto al fuego hasta una traza en el residuo del cable 2 expuesto al fuego. Además, sólo se encontraron trazas de $\text{CaCu}_2.7\text{MgO}.3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mostrando que la reacción entre el cobre y el TiO_2 se suprime significativamente. De hecho, con la provisión del precursor de CaO se minimiza la reacción entre el cobre y el TiO_2 , impidiendo por tanto que el conductor de cobre se dañe o se destruya. Además, se observa que la producción de perovskita es un resultado sorprendente, dado que la prueba se llevó a cabo a 1000°C, y la bibliografía enseña que la formación de perovskita requiere una temperatura de al menos 1300°C.

Las composiciones ignífugas 1-5 en la tabla 2 se combinaron usando una amasadora Buss a 140°C y se extruyeron sobre un conductor de cobre de 1,5 mm² (7/0,5 mm PACW); el grosor de pared era de 1,0 mm. Entonces se retorcieron los núcleos producidos, se les aplicó una cinta y se recubrieron con un revestimiento de un compuesto HFFR (retardador de la llama libre de halógenos) (grosor de pared 1,8 mm), para producir cinco cables de 2 núcleos, comprendiendo cada uno una única capa del recubrimiento ignífugo según la invención. Longitudes de aproximadamente 1,2 m de cada cable se expusieron al fuego en un horno de tubo hasta 1.050°C.

La Figura 9 muestra un gráfico de la resistencia de aislamiento entre núcleos en función de la temperatura para los recubrimientos ignífugos según la invención.

Para proporcionar una referencia, la única capa del recubrimiento ignífugo según la invención se sustituyó por:

- 30 - o bien un aislamiento de dos capas DL1 o DL2 que comprende una capa interna hecha de caucho de silicona, y una capa externa hecha de la composición de APP (poli(fosfato de amonio)) a base de fosfato Ceramifiable® descrita en la solicitud internacional WO2005095545,
- 35 - ni un aislamiento de una única capa SL hecho de la composición de APP (poli(fosfato de amonio)) a base de fosfato Ceramifiable® descrita en la solicitud internacional WO2005095545.

Más particularmente, la composición de APP a base de fosfato Ceramifiable® usada en los ejemplos comparativos (como referencia) comprende: el 13% en peso de Engage 7380, el 16% en peso de LLDPE, el 5% en peso de Exact 8201, el 1% en peso de ácido esteárico, el 1% en peso de estearato de cinc, el 14,5% en peso de APP, el 14,5% en peso de Omyacarb 2T, el 23% en peso de talco MV R y el 12% en peso de Translink 37.

La Figura 9 muestra que todos los recubrimientos ignífugos 1-5 según la invención tienen una resistencia de aislamiento superior durante la exposición al fuego, en comparación con los recubrimientos de la técnica anterior DL1, DL2 y SL. En comparación con el recubrimiento de doble capa, el recubrimiento ignífugo 3 es similar o mejor que DL2. El recubrimiento ignífugo 5 está muy próximo a DL1, que pasa regularmente WS5X con respecto a AS3013, 2 h de fuego a 1.050°C. Se observa que se añadió SiO_2 a las composiciones ignífugas 3 y 5, en forma de sílice pirógena y de resina de silicona termoplástica (Genioplast™ Pellet S) con la intención de mejorar la resistencia de aislamiento durante la exposición al fuego.

Basándose en los resultados anteriores, la composición de la composición ignífuga 5 se seleccionó para preparar un cable para una prueba de fuego a escala completa con respecto a AS/NZS 3013:2005 por un tercero autorizado. El cable mantuvo la integridad de circuito durante la fase de exposición al fuego (2 h a 1.050°C), obteniendo la calificación WS5X.

Por tanto, el recubrimiento ignífugo de la invención usado como única capa tiene la capacidad de producir un residuo fuerte ("cerámico"), al tiempo que mantiene una alta resistencia de aislamiento a temperaturas elevadas, y proporciona integridad de circuito en el caso de exposición al fuego.

Debe entenderse que la invención no está limitada a composiciones ignífugas que pasan una norma dada. La invención proporciona una gama de composiciones con diferentes grados de resistencia al fuego.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición ignífuga que incluye al menos un polímero, más del 1% en peso de dióxido de titanio (TiO_2) como material de ceramificación y un material compatible, CaO , o un material precursor que produce dicho material compatible, CaO , en el caso de una exposición a temperatura elevada, para su combinación con dióxido de titanio (TiO_2).
- 2.- Una composición ignífuga según la reivindicación 1, en la que no incluye nada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- 10 3.- Una composición ignífuga según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que no incluye ningún material que produzca una conductividad iónica significativa en el caso de una fusión por debajo de una temperatura umbral de 800°C .
- 15 4.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que es una composición aislante ignífuga.
- 5.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que es una composición termoplástica ignífuga.
- 20 6.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que no incluye ningún material formador de vidrio que tenga un punto de fusión por debajo de una temperatura umbral de 800°C .
- 25 7.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la afinidad química entre el material de ceramificación, dióxido de titanio, y el material compatible, CaO , es mayor que la afinidad química entre dicho material de ceramificación, dióxido de titanio, y el cobre.
- 8.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material precursor se selecciona del grupo que incluye carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).
- 30 9.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye una o más cargas seleccionadas de silicatos no reactivos.
- 10.- Una composición ignífuga según la reivindicación 9, en la que el silicato no reactivo es talco.
- 35 11.- Una composición aislante ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que incluye una o más cargas de óxido de alto punto de fusión seleccionadas de MgO , SiO_2 y una mezcla de los mismos
- 12.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que incluye desde el 2% hasta el 25% en peso del material de ceramificación, dióxido de titanio.
- 40 13.- Una composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que incluye desde el 15% hasta el 45% en peso de polímero orgánico, del 2% al 10% en peso de polímero inorgánico, del 5% al 20% en peso de carbonato de calcio, desde el 20% hasta el 45% en peso de talco, desde el 2% hasta el 15% en peso de sílice pirógena y desde el 6% hasta el 10% en peso de TiO_2 .
- 45 14.- Un cable que incluye uno o más conductores eléctricos alargados y un recubrimiento ignífugo obtenido a partir de la composición ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 15.- Un cable según la reivindicación 14, en el que el recubrimiento ignífugo es termoplástico.
- 50 16.- Un cable según la reivindicación 14 ó 15, en el que el recubrimiento ignífugo es un recubrimiento aislante.
- 17.- Un cable según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el recubrimiento ignífugo está en contacto físico directo con el conductor eléctrico alargado.
- 55 18.- Un cable según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que el conductor eléctrico alargado es un conductor de cobre.

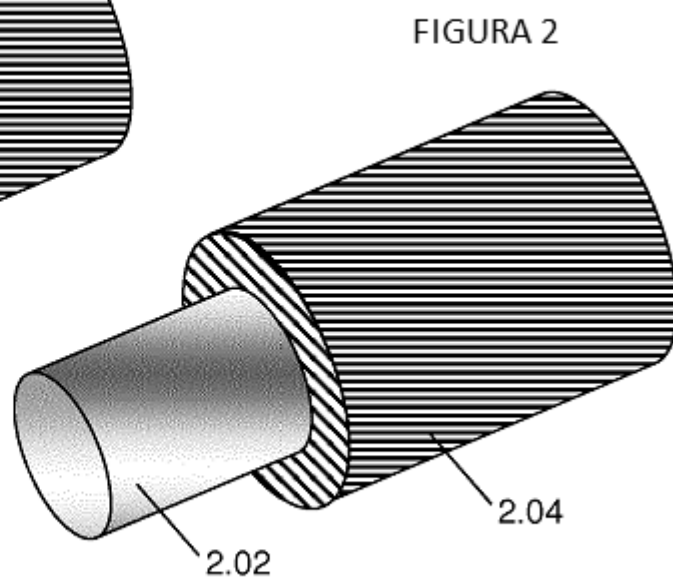
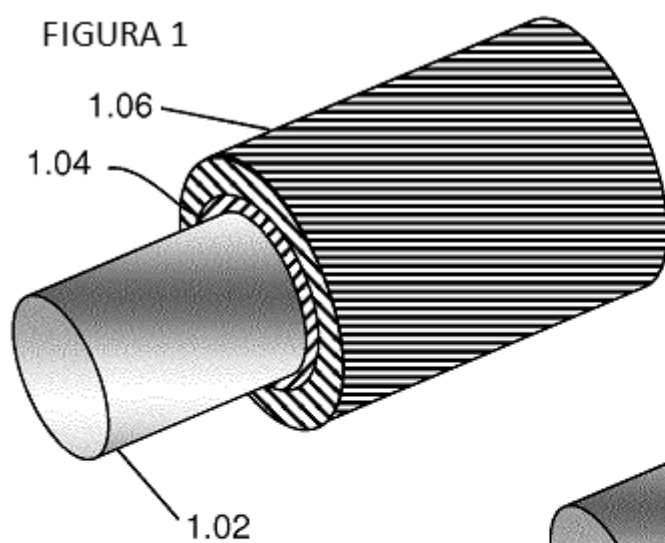


FIGURA 3
SEM DEL EJEMPLO 1 EXPUESTO AL
FUEGO A 1000°C DURANTE 30 MINUTOS

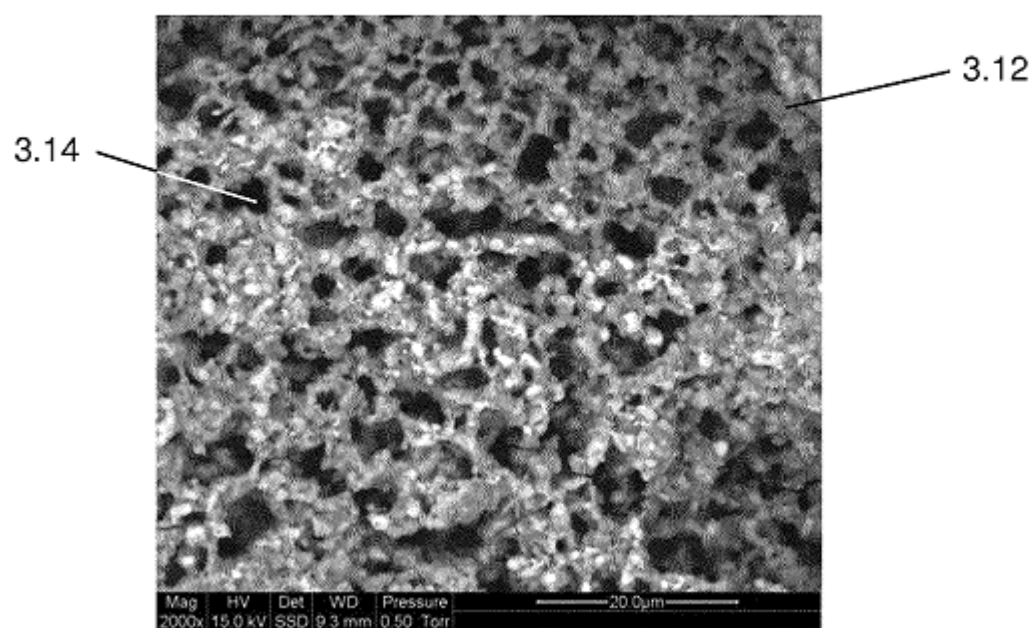


FIGURA 4

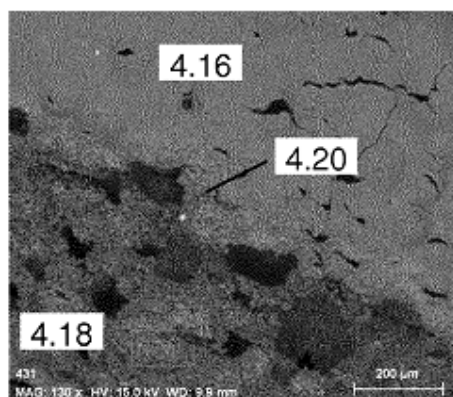


FIGURA 5

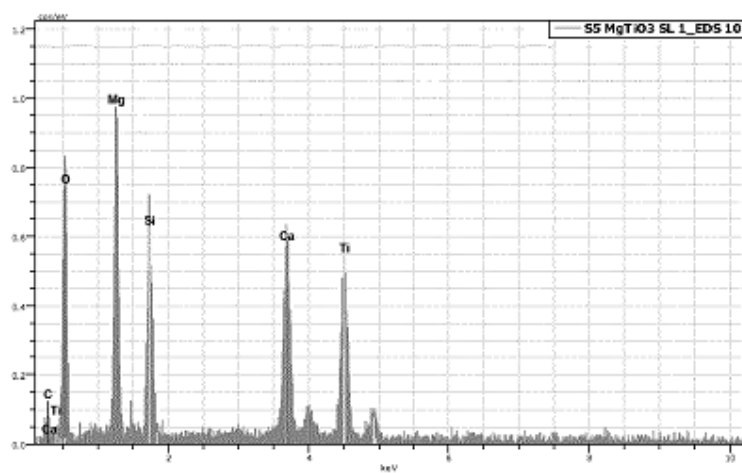
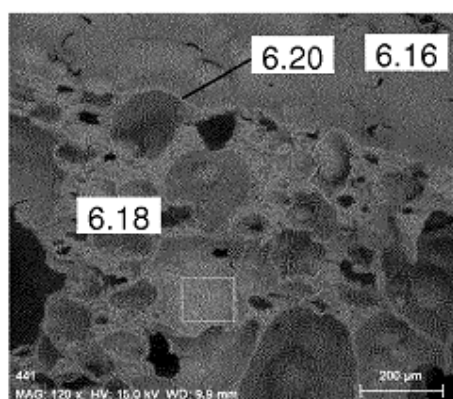
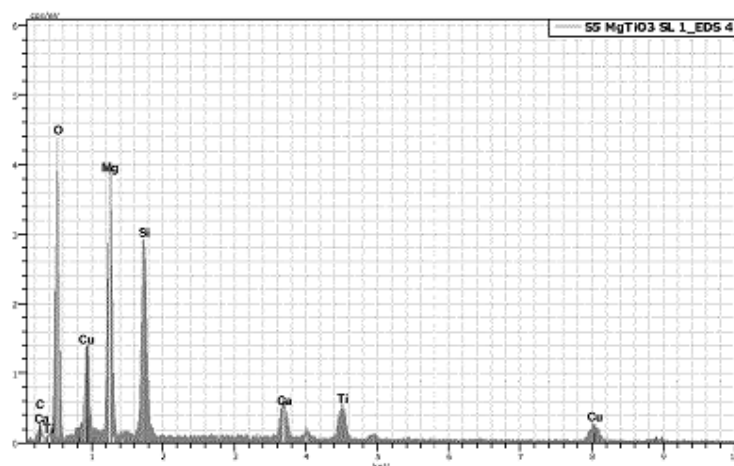


FIGURA 6

FIGURA 7

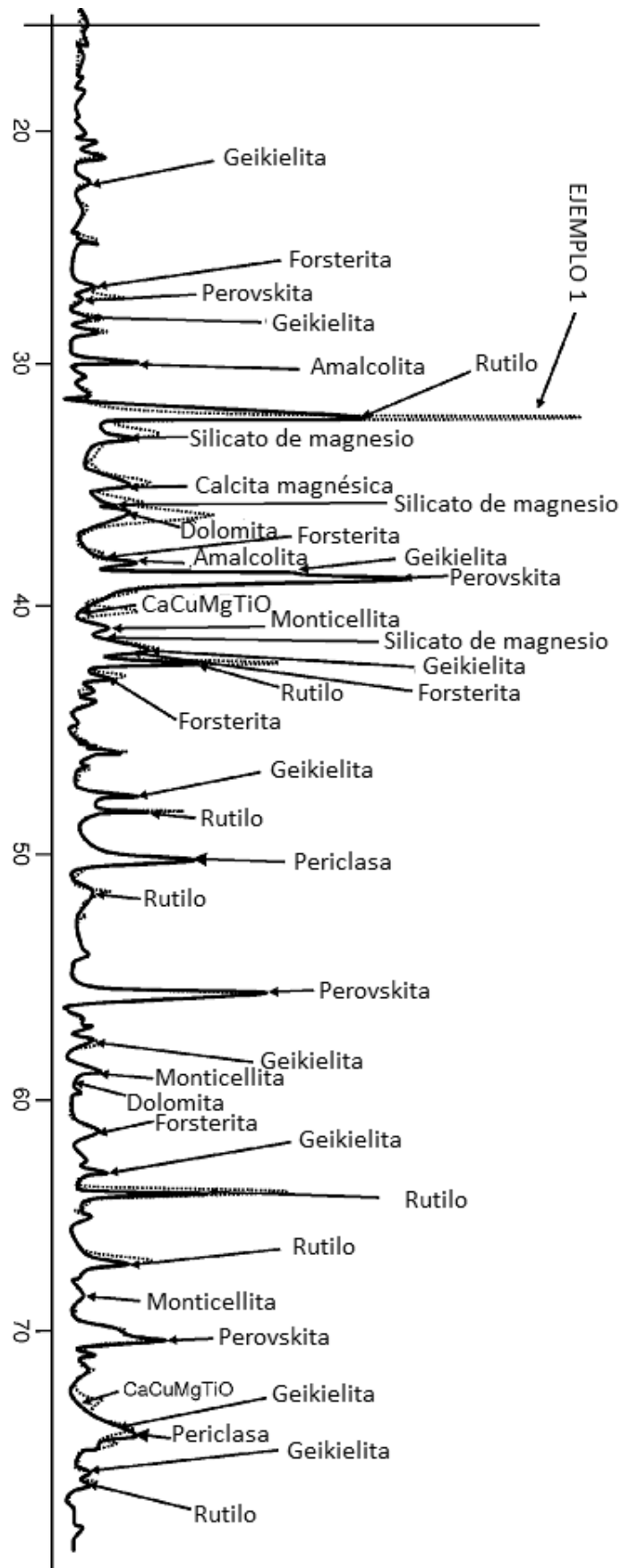


FIGURA 8

FIGURA 9

