

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 477**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2008.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08L 23/10** (2006.01)  
**H01B 3/02** (2006.01)  
**H01B 7/295** (2006.01)  
**C01F 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012** **E 12290044 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018** **EP 2626382**

54 Título: **Mezcla de polímeros exenta de halógenos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FASCELLA, CLAUDIO;**  
**DINKELMEYER, CHRISTOF y**  
**NIEDERWIESER, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 685 477 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

Mezcla de polímeros exenta de halógenos

La invención se refiere a una mezcla de polímeros exenta de halógenos según el concepto genérico de la reivindicación 1.

5 El documento EP 0 253 635 A1 describe una mezcla de polímeros exenta de halógenos que contiene hidróxido de aluminio molido y un polímero termoplástico con unidades propileno. El hidróxido de aluminio se debe emplear como material de carga. En este caso, por 100 partes de polímero termoplástico se deben emplear 150 partes de hidróxido de aluminio, correspondientes a 150 phr. La superficie específica del hidróxido de aluminio se sitúa entre 25 m<sup>2</sup>/g y 45 m<sup>2</sup>/g. La mezcla se debe emplear para aislamientos y/o cubiertas de cables o líneas eléctricas.

10 Del documento EP 0 537 013 A1 se desprende una mezcla de polímeros exenta de halógenos, que contiene esencialmente aceite de silicona, una resina soluble en el mismo e hidróxido de magnesio. El documento describe además una mezcla de 100 phr de polipropileno con 75 phr de hidróxido de aluminio Micral 855 y 25 phr de SFR 100. El Micral 855 tiene un diámetro medio de partícula de 2 µm.

15 La tarea de la invención consiste en la puesta a disposición de una mezcla de polímeros exenta de halógenos, que contiene como agente ignífugo una alternativa a hidróxido de aluminio precipitado.

Esta tarea se soluciona correspondientemente a la composición indicada en la caracterización de la reivindicación 1.

20 La mezcla de polímeros exenta de halógenos es apropiada en especial para empleo como cubierta de cables o líneas. Ésta presenta un polímero reticulable opcionalmente, que es un copolímero de polipropileno-alquileno, cuyos grupos alquileno son preferentemente grupos etileno, y que es preferentemente polipropileno, así como opcionalmente un copolímero de alquileno-acetato de vinilo, preferentemente con al menos un 12 a al menos un 40 % en peso, de modo más preferente al menos un 70 % en peso de unidades acetato de vinilo, y/o una poliolefina, por ejemplo polietileno, o están constituida por el mismo.

25 La mezcla de polímeros contiene como agente ignífugo hidróxido de aluminio (también llamado trihidróxido de aluminio (ATH)), que está molido. El agente ignífugo puede contener hidróxido de magnesio en mezcla con hidróxido de aluminio molido, o estar constituido por los mismos. El agente ignífugo está constituido preferentemente por hidróxido de aluminio molido.

La mezcla de polímeros tiene la ventaja de obtener resistencias mecánicas suficientes con una mezcla resistente al fuego y exenta de halógenos, estando contenida como agente ignífugo una carga mineral más barata que ATH precipitado.

30 Se ha mostrado que sin reticulación se obtienen propiedades mecánicas de la mezcla satisfactorias de la mezcla, cuyo contenido en hidróxido de aluminio (ATH) está constituido por hidróxido de aluminio molido, si el componente polimérico es un copolímero de polipropileno-alquileno, preferentemente polipropileno, y opcionalmente un copolímero de polialquileno-acetato de vinilo, y opcionalmente, de manera alternativa o adicional, una poliolefina, por ejemplo polietileno. La mezcla no contiene preferentemente ningún agente reticulante, por ejemplo ningún compuesto peroxidico, ni ningún coactivador. Correspondientemente, un cable presenta la mezcla extrusionada sin reticular, y se produce en especial sin tratamiento de esta mezcla para la reticulación subsiguiente, por ejemplo sin tratamiento mediante calor o radiación.

40 Un copolímero de polipropileno-alquileno preferente es un copolímero en bloques de polipropileno-alquileno, en especial un copolímero de polipropileno-etileno, preferentemente un copolímero en bloques de polipropileno-etileno, que tiene preferentemente un contenido en unidades etileno de un 15 a un 16 % en peso (por ejemplo determinado según la norma ASTM D3900), de modo más preferente un módulo de flexión de 6,3 a 40,2 MPa, por ejemplo 8 - 30 MPa, preferentemente 8,5 a 12 MPa, por ejemplo 11,4 MPa, según ISO 178 (23° C), con una resistencia a la tracción de 8,1 a 18,2 MPa, por ejemplo 8,1 a >8,3 MPa, de modo más preferente un alargamiento de rotura de un 860 % hasta al menos un 2000 % (a 23° C según ISO 37), en especial con las siguientes propiedades: densidad de 0,861 a 0,863 kg/L, por ejemplo determinada según ASTM D1505, un índice de fusión de 1 a 8 g/10min, preferentemente 1,3 a 7,4 g/10min, una velocidad de fluidez de fusión según la norma ASTM D1238 de 3 a 20, preferentemente hasta 18 g/10min, y opcionalmente una viscosidad de Mooney de 23 a 125° C según ASTM D1646.

Un copolímero de alquileno-acetato de vinilo preferente es copolímero de etileno-acetato de vinilo, obtenible bajo las denominaciones EVA, EVAC y EVM, de modo especialmente preferente con un contenido en unidades acetato de

vinilo de al menos un 12 % en peso, al menos un 50 % en peso, un 60 % en peso y/o un 70 % en peso, así como mezclas de éstos.

Una poliolefina preferente es polietileno.

5 Se ha mostrado que los componentes de la mezcla de polímeros con sus demás componentes, en especial hidróxido de aluminio molturado como agente ignífugo, opcionalmente otro agente ignífugo, por ejemplo hidróxido de magnesio, opcionalmente caolín, plastificantes, agentes antienviejimiento, estabilizadores UV, así como  
 10 opcionalmente colorante y/o agente auxiliar de elaboración, tras mezclado y moldeado termoplástico, por ejemplo mediante extrusión, presenta una estabilidad mecánica elevada, por ejemplo una alta resistencia a la tracción y un elevado alargamiento de rotura, que hacen la mezcla de polímeros apropiada para el empleo como componente de cables y líneas, por ejemplo como material aislante exento de halógenos o como cubierta exenta de halógenos.

15 El hidróxido de aluminio molturado tiene una superficie específica (BET) de aproximadamente 5 a 15 m<sup>2</sup>/g, opcionalmente hasta 8 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de al menos 8 m<sup>2</sup>/g, de modo más preferente al menos 10 m<sup>2</sup>/g, de modo aún más preferente 11,5- 15,0 m<sup>2</sup>/g, en especial determinada según la norma DIN 9277. El hidróxido de aluminio molturado tiene un tamaño de grano medio de 2,5 µm a 5,5 µm o de 2,5 µm a 3,5 µm según la norma ISO 13320-1.

20 Las mezclas de polímeros según la invención, en especial aislamientos para cables y cubiertas para cables constituidos por las mismas, presentan una baja absorción de agua, por ejemplo de un máximo de 15 mg/cm<sup>2</sup> a 70° C durante 168 h (en especial según la norma IEC 60811-1-3; 9-2), de modo especialmente preferente una alta resistencia al fuego, por ejemplo contra un tiempo de combustión de 480 s (en especial según la norma IEC 60332-1-2), de modo aún más preferente en combinación con una baja corrosividad, por ejemplo un pH de un máximo de 4,5, y de modo más preferente una conductividad máxima de 10 µS/mm (en especial según IEC 60754-1/-2).

La mezcla de polímeros presenta como polímeros preferentemente

0 a 50 phr de polietileno,

0 a 50 phr de copolímero de polialquileno-acetato de vinilo,

25 20 a 100 phr de copolímero de polipropileno-etileno y/o polipropileno, o los polímeros de la mezcla están constituidos por éstos.

Componentes, o bien aditivos preferentes de la mezcla de polímeros, que están contenidos junto a los polímeros, son

30 - hidróxido de aluminio molturado como agente ignífugo, opcionalmente de manera adicional hidróxido de magnesio y/o carbonato de magnesio, en un total de 50 a 250 phr, preferentemente 100 a 200 phr, de modo más preferente 150-170 phr, en especial 160 phr,

- opcionalmente carga mineral, por ejemplo seleccionada a partir de creta y caolín, en especial seleccionada a partir de caolín calcinado, caolín duro, caolín blando y/o talco en 0 a 100 phr, en especial constituida por 0 a 100 phr de creta,

35 - 0 a 10 phr de aditivos que comprenden o están constituidos por agente antienviejimiento, estabilizador UV, colorante y agente auxiliar de elaboración, siendo el plastificante en especial adipato y/o sebacato, en especial sebacato de di-2-octilo, siendo el agente antienviejimiento, a modo de ejemplo, TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina), ZMBI (sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol), MMBI (metilmercaptobencimidazol), ZMMBI (sal de cinc de 4 y 5-metil-2-mercaptobencimidazol), combinaciones de TMQ con ZMBI, MMBI y ZMMBI, SDPA (difenilamina estirenizada), otras ASM (clase de difenilaminas sustituidas), preferentemente SDPA, siendo el  
 40 colorante, a modo de ejemplo, pigmentos, por ejemplo hollín o dióxido de titanio con un estabilizador UV para colores claros, por ejemplo en 1 a 5 phr, siendo el agente de elaboración en especial ceras, amidas de ácido carboxílico, ácido esteárico, derivados de ácidos grasos y/u otros compuestos apropiados para mezclas EVAC, preferentemente cera Carnauba o una combinación de ácido esteárico y 2,2-iminodietanol (Polyplastol 51), por  
 45 ejemplo en 3 a 10 phr, preferentemente 5 a 7 phr.

Las partes indicadas en los datos de la mezcla de polímeros se deben entender como phr (parts per hundred rubber), es decir, las partes en peso de los componentes se refieren a 100 partes de componentes reticulables en la mezcla.

5 Para la reticulación opcional, la mezcla puede contener adicionalmente como sistema reticulante un compuesto peroxídico, a modo de ejemplo peróxido de [1,3(o 1,4)-fenilenbis(1metiltiliden)]bis[tercbutilo], preferentemente con un coactivador, preferentemente un cianurato de trialilo, por ejemplo 2,4,6-tris(aliloxi)-1,3,5-triazina, y opcionalmente, de manera alternativa o adicional, un coactivador, en combinación con la irradiación de la mezcla con radiación ionizante, o estar constituida por el mismo.

10 La invención se describe a continuación por medio de ejemplos que muestran las propiedades mecánicas de mezclas de polímeros termoplásticas según la invención. Las mezclas de polímeros según la invención y las mezclas comparativas se produjeron mediante mezclado de las sustancias de contenido indicadas en la siguiente tabla en phr tras mezclado previo en una etapa en una amasadora de laboratorio de 2 l con un coeficiente de llenado de amasadora de 0,7.

Tabla: composición de mezclas de polímeros ignifugas exentas de halógenos

Componente [phr]	Mezcla comparativa		Mezcla		
	1	2	3	4	5
EVA	65	65	0	25	40
Polietileno (PE)	35	35	35	35	35
Copolímero de polipropileno-etileno	0	0	65	40	25
ATH, precipitado	160	0	0	0	0
ATH, molturado	0	160	160	160	160
Creta	30	30	30	30	30
Aditivos (agente antienviejecimiento, plastificante, estabilizador UV, colorante y/o agente auxiliar de elaboración)	5	5	5	5	5
Densidad	1,56	1,56	1,50	1,52	1,53
Suma phr	295	295	295	295	295

Las mezclas se extrusionaron como cubierta de un cable, o bien como aislamiento de un conductor. Los valores de resistencia se determinaron en piezas de ensayo.

Resistencia mecánica de mezclas reticuladas

	Mezcla comparativa		Mezcla		
	1	2	3	4	5
Resistencia a la tracción (MPa)	11,0	10,8	8,1	9,2	10,3
Alargamiento de rotura (%)	190	35	257	171	163

En las mezclas de ejemplos se emplea Escorene® (disponible en Exxon Mobil Chemical) como copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), que contiene aproximadamente un 28 % en peso de unidades acetato de vinilo.

- 5 Como copolímero de polipropileno-etileno se empleó Vistamaxx (disponible en Exxon Mobil Chemical).

El ATH molturado era Reflamal S30 (superficie específica (BET) 11,5-15,0m<sup>2</sup>/g, tamaño de grano medio 2,5-3,5µm, disponible en DADCO Alumina & Chemicals LTd), el ATH precipitado era Martinal OL-104 LEO (superficie específica (BET) 3-5m<sup>2</sup>/g, tamaño medio de grano 1,7-2,1 µm, disponible en Martinswerk GmbH, Bergheim).

- 10 Los resultados muestran que las mezclas de polímeros a base de EVA y PE con ATH tienen una resistencia a la tracción y un alargamiento de rotura elevados solo con ATH precipitado, mientras que el ATH molturado conduce a valores drásticamente inferiores en una mezcla igual por lo demás.

Solo mezclas que contienen un polímero con unidades propileno presentan valores de resistencia elevados con ATH como agente ignífugo.

- 15 Además, los ejemplos muestran que las mezclas según la invención presentan resistencias y estabilidades al fuego suficientemente elevadas, por ejemplo tras mezclado y moldeado, en especial mediante extrusión, también sin un contenido en peróxido y/o coactivador y sin reticulación.

**REIVINDICACIONES**

1.- Mezcla de polímeros exenta de halógenos para empleo para aislamientos y/o cubiertas de cables o líneas eléctricas, a base de al menos un polímero termoplástico y con un contenido en hidróxido de aluminio como agente ignífugo, caracterizada por que presenta

- 5 - un polímero termoplástico con la composición
- 0 a 50 phr de copolímero de acetato de etilenvinilo,
  - 0 a 50 phr de polietileno,
  - 20 a 100 phr de copolímero de polipropileno-etileno y/o polipropileno,
  - 100 a 250 phr de hidróxido de aluminio molturado,
- 10 - 0 a 100 phr de carga mineral,
- 0 a 10 phr de aditivos, que comprenden agente antienviejecimiento, estabilizador UV, colorante y/o agente auxiliar de elaboración,
  - por que el hidróxido de aluminio molturado presenta una superficie específica (BET) de 5,0 m<sup>2</sup>/g- 15,0 m<sup>2</sup>/g según DIN 9277 y un tamaño de grano medio de 2,5 µm - 5,5 µm según la norma ISO 13320-1, y
- 15 - por que una capa aplicada mediante extrusión como aislamiento y/o cubierta sobre cables o líneas eléctricas, constituida por una mezcla de polímeros que contiene este polímero, presenta una resistencia a la tracción de al menos 8 MPa a temperatura ambiente y un alargamiento de rotura de al menos un 125 %.
- 2.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, caracterizada por que el hidróxido de aluminio molturado presenta una superficie específica (BET) de aproximadamente 10-15,0 m<sup>2</sup>/g según DIN 9277.
- 20 3.- Mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el copolímero de polipropileno-etileno es un copolímero en bloques de polipropileno-etileno, que presenta un contenido en unidades etileno de un 15 a un 16 % en peso, un módulo de flexión de 6,3 a 40,2 MPa, y una resistencia a la tracción de 8,1 a 18,2 MPa.