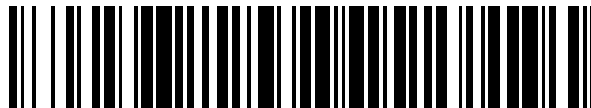


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 600**

51 Int. Cl.:

H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2016 PCT/IB2016/052864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17199060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2016 E 16729062 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3459086**

54 Título: **Cable resistente al fuego con capa ceramificable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2020

73 Titular/es:
PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Via Chiese, 6
20126 Milan, IT

72 Inventor/es:
SCRIMA, VITO;
TOSI, FABIO;
ANDROLETTI, MARCO y
CASTELLI, CARLO

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 798 600 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 resistente al fuego con capa ceramificable

5 Antecedentes de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un cable resistente al fuego para la transmisión de energía o para telecomunicaciones. Más particularmente, la presente invención se refiere a un cable resistente al fuego que es capaz de continuar operando y mantener la integridad del circuito durante un determinado período de tiempo cuando se somete al fuego. El cable de la presente invención también es resistente al agua y a las tensiones mecánicas, tales como las causadas por los chorros de agua usados en las operaciones de extinción de incendios. Además, la presente invención se refiere a una composición ceramificable adecuada para producir dicho cable.

[0002] Tal como se conoce, por ejemplo, a partir de los documentos IEC 60331 y CEI 20-22/2, un cable de energía o datos resistente al fuego (conocido como un cable "resistente al fuego") es un cable configurado de modo tal que pueda continuar funcionando con un rendimiento aceptable incluso si, debido a un incendio, se expone a una llama directa durante un período de tiempo, a temperaturas de hasta 800 a 900°C o superiores.

[0003] Los cables resistentes al fuego se usan para diversos fines en los campos de la construcción civil y el transporte, donde se usan, por ejemplo, en alumbrados de emergencia, sistemas de alarma y detección automática de incendios, sistemas de extinción de incendios, salidas automáticas de emergencia, sistemas de elevación, activación de tomas de humo o persianas, ventiladores, aire acondicionado y sistemas de telefonía y videovigilancia.

[0004] En el estado de la técnica, los cables resistentes al fuego se producen generalmente moldeando sobre el núcleo del cable un recubrimiento resistente al fuego hecho de una composición polimérica a la que se le han dado propiedades resistentes al fuego mediante la adición de aditivos adecuados.

[0005] En particular, se conocen cables resistentes al fuego que comprenden composiciones ceramificables que forman una cerámica resistente al fuego a temperaturas elevadas. Típicamente, las composiciones ceramificables comprenden rellenos ceramificantes dispersos en una matriz polimérica reticulable. Sin embargo, la fabricación de capas de cables formadas por polímeros reticulados requiere una etapa de reticulación que hace que el proceso general de fabricación de los cables sea bastante largo y caro.

[0006] En la fabricación de capas de cables, los materiales termoplásticos a base de polímeros, que no están reticulados, también se usan como una alternativa a los materiales poliméricos reticulados. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los materiales termoplásticos no reticulados, especialmente cuando se cargan con rellenos inorgánicos resistentes al fuego, son demasiado pobres para convertirlos en materiales adecuados para la fabricación de capas de cables.

[0007] El documento de los EE.UU. 2006068201 describe cables de energía que comprenden una capa aislante y/o un revestimiento para proporcionar una cerámica resistente al fuego en condiciones de fuego, comprendiendo la capa aislante y/o la capa de revestimiento:

- al menos el 15% en peso basado en el peso total de la composición de una composición a base de polímero que comprende al menos el 50% en peso de un polímero orgánico;
- al menos el 15% en peso en función del peso total de la composición de un relleno mineral de silicato, y
- al menos una fuente de óxido de fundente que está opcionalmente presente en dicho relleno mineral de silicato, en la que después de la exposición a una temperatura elevada experimentada en condiciones de fuego, un óxido de fundente está presente en una cantidad del 1 al 15% en peso del residuo.

[0008] Es probable que el óxido de fundente sea óxido de boro o un óxido metálico seleccionado de entre los óxidos de potasio y sodio. Un precursor del óxido de fundente puede ser un precursor de carbonato metálico de los óxidos metálicos. La composición puede contener dióxido de silicio como resultado de la exposición a una temperatura elevada. La sílice también se puede agregar como un componente de relleno separado.

[0009] El documento WO 2011/112704 se refiere al aislamiento y las cubiertas de cables con partículas de microóxido usadas con cables y componentes de cables para aumentar la retardancia de llama. En particular, el material de aislamiento de al menos uno de la pluralidad de conductores y/o la cubierta, y/o el lecho, incluye partículas de microóxido para formar un compuesto. Los óxidos preferidos incluyen silicio, aluminio, magnesio y sus óxidos dobles. Las partículas de microóxido son preferentemente partículas amorfas no porosas sólidas. Las partículas de microóxido se pueden agregar a polietileno o acetato de etileno y vinilo. La concentración de las partículas de microóxido puede ser de alrededor del 1 al 80% en peso del aislamiento, y lo más preferido es alrededor del 3-25%. Los estabilizadores se pueden agregar al aislamiento compuesto. Los ejemplos de estabilizadores incluyen un estabilizador de plomo. Un ejemplo sin plomo es la hidrotalcita. El aislamiento compuesto puede incluir trihidrato de alúmina, hidróxido de magnesio.

[0010] El documento de los EE.UU. 2015/0170789 se refiere a un cable que comprende una composición resistente al fuego. La composición resistente al fuego puede incluir de alrededor del 15 a alrededor del 45% de un polímero orgánico. La composición resistente al fuego puede ser una composición termoplástica resistente al fuego.

5 La composición resistente al fuego puede incluir alrededor del 20 al 45% en peso de silicatos no reactivos. Se prefiere el talco. La composición resistente al fuego puede incluir alrededor del 2 al 15% en peso de rellenos de óxido de fusión alto. Se prefiere sílice ahumada.

[0011] El documento EP 2879135 se refiere a un cable que comprende una capa de sacrificio interna obtenida

10 de una composición resistente al fuego. La composición resistente al fuego incluye al menos un polímero orgánico y al menos un material inorgánico no polimérico. El material inorgánico no polimérico puede incluir al menos alrededor del 2% en peso de sílice (SiO₂). El polímero orgánico se puede seleccionar de entre un copolímero de etileno-buteno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y un copolímero de etileno-octeno. El relleno inorgánico se puede seleccionar de entre silicatos no reactivos tales como talco (alrededor del 20 a alrededor del 60% en peso de silicatos no reactivos).

[0012] El documento de los EE.UU. 6.924.031 se refiere a cables que tienen propiedades de autoextinción con bajo contenido de humo y a las composiciones retardantes de llama que se usan en los mismos. Las composiciones retardantes de llama se usan en forma no reticulada para obtener un recubrimiento con propiedades termoplásticas.

20 El recubrimiento retardante de llama comprende:

(a) un homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,905 a 0,970 g/cm³ y seleccionándose de entre: homopolímeros de etileno; copolímeros de etileno con una alfaolefina; copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado; - mezclas de los mismos.

25 (b) un copolímero de etileno con al menos una alfaolefina, y opcionalmente con un dieno, teniendo dicho copolímero (b) una densidad de 0,860 a 0,904 g/cm³ y caracterizándose por un índice de distribución de composición mayor al 45%, definiéndose dicho índice como el porcentaje en peso de moléculas de copolímero que tienen un contenido de alfaolefina dentro del 50% del contenido molar total promedio de alfaolefina;

(c) hidróxido de magnesio natural en una cantidad tal que imparta propiedades retardantes de llama;

30 en el que al menos uno de los componentes poliméricos (a) y (b) contiene grupos silano orgánico hidrolizable injertados en la cadena polimérica.

[0013] Los documentos WO 2016/038427 A1 y WO 2007/121520 A1 describen cables resistentes al fuego que comprenden capas ceramificables.

Resumen de la invención

[0014] A la luz del estado de la técnica descrito anteriormente, el solicitante se enfrentó al problema de proporcionar una composición ceramificante moldeable termoplástica capaz, cuando se quema, de formar una capa cerámica uniforme y coherente, sustancialmente libre de grietas e hinchazón. En particular, la capa cerámica resultante de la exposición al calor debe ser lo suficientemente sólida como para soportar tensiones mecánicas, tales como vibración, impacto, compresión y similares, que el cable puede sufrir durante las operaciones de extinción de incendios y evacuación (por ejemplo, chorros de agua por boca de incendios).

[0015] Además, las composiciones ceramificante moldeables termoplásticas deben tener características mecánicas que cumplan con los estándares para la aplicación en cables de potencia y telecomunicaciones, especialmente como la cubierta de cable.

50 **[0016]** El solicitante encontró que una composición basada en una mezcla de polímeros de etileno termoplásticos específicos que contiene sílice como relleno principal cuando se combina con un agente estabilizante seleccionado se puede usar para fabricar un cable que tiene un rendimiento mecánico adecuado en funcionamiento y es eficaz para mantener el cable en condiciones de funcionamiento en presencia de fuego y tensión mecánica durante el período de tiempo requerido.

[0017] En particular, se ha descubierto que una capa hecha de una composición ceramificable termoplástica que comprende:

- una base polimérica termoplástica que comprende polímeros de etileno; y
- sílice en una cantidad adecuada para crear una estructura cerámica tras la combustión; y
- un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado

65 tiene propiedades mecánicas adecuadas para la fabricación de una capa de cable y, en caso de incendio, da lugar a un carbón adecuado para mantener el rendimiento del cable también en presencia de tensiones asociadas a la intervención de emergencia.

[0018] La composición ceramificable termoplástica de la presente invención, tras la exposición a temperaturas elevadas tales como las causadas por un incendio, reacciona para formar una capa cerámica que tiene excelentes propiedades resistentes al fuego y que está sustancialmente libre de grietas e hinchazón de modo que el cable puede soportar tensiones mecánicas tales como las generadas por chorros de agua a partir de hidrantes y/o las generadas por impactos. La capa resistente al fuego de la presente invención protege así eficazmente el elemento conductor de un incendio, permitiendo que el cable funcione y proporcione integridad del circuito en caso de incendio durante un período de tiempo determinado.

10 **[0019]** Dado que la composición ceramificable se basa en una mezcla polimérica que es termoplástica, el proceso de fabricación de capas de cable no requiere ninguna etapa de reticulación, por lo que es más rápido y más rentable que los procesos de fabricación usados para las composiciones poliméricas reticuladas. Sin embargo, la composición termoplástica ceramificable resultante tiene propiedades mecánicas - como el alargamiento a la rotura y la resistencia a la tracción - adecuadas para el uso como capa de cable, según las normas nacionales e internacionales.

[0020] Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un cable resistente al fuego que comprende:

20 un elemento conductor;
una capa, que rodea el elemento conductor, hecha de una composición ceramificable termoplástica que comprende:

- una mezcla de polímeros termoplásticos que comprende:

25 (a) un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;

(b) un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y

(c) un polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado;

- al menos el 25% en peso de sílice;

- un agente de fundente seleccionado de entre óxidos de metales alcalinos o precursores de estos;

35 - un hidróxido inorgánico seleccionado de entre hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y las mezclas de los mismos;

- un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado en una cantidad de al menos el 5% en peso;

40 estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición ceramificable.

[0021] Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición ceramificable moldeable termoplástica que comprende:

45 - una mezcla de polímeros termoplásticos que comprende:

(a) un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;

50 (b) un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y

(c) un polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado;

- al menos el 25% en peso de sílice;

- un agente de fundente seleccionado de entre óxidos de metales alcalinos o precursores de estos;

55 - un hidróxido inorgánico seleccionado de entre hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y las mezclas de los mismos;

- un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado en una cantidad de al menos el 5% en peso;

60 estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición ceramificable.

[0022] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, por "resistente al fuego" se entiende la propiedad de un cable provisto de un material que tiene la capacidad de mantener la integridad del circuito según, por ejemplo, los documentos IEC 60331-1 e IEC 60331-1 (2009).

- [0023]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, por "composición ceramificable" se entiende una composición moldeable que contiene uno o más materiales inorgánicos que, cuando se exponen al calentamiento, por ejemplo, tal como el producido por un incendio, se queman al menos parcialmente y forman un material cerámico que tiene una resistencia mecánica adecuada para retener sustancialmente su integridad estructural, en términos de las dimensiones originales obtenidas después de la extrusión, incluso bajo una tensión mecánica o térmica.
- [0024]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, por "elemento conductor" se entiende un elemento alargado que tiene una longitud indefinida que puede estar hecho de un material conductor de electricidad, por ejemplo, cobre o aluminio o compuesto de este, para el transporte de energía eléctrica o puede ser una fibra óptica para el transporte de luz.
- [0025]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, el elemento conductor está rodeado por al menos una capa que comprende una composición ceramificable (en adelante también denominada "capa ceramificable").
- [0026]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, como "agente de fundente" se entiende una sustancia adecuada para reducir el punto de fusión de la sílice formadora de vidrio.
- [0027]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, se emplean las palabras "un" o "una" para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar una idea general de la invención. Esta descripción y las reivindicaciones deberían leerse de modo tal que incluyan uno o al menos uno, y el singular también incluya el plural, a menos que sea obvio que se entienda lo contrario.
- [0028]** Para el objeto de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, excepto donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cifras, cantidades, porcentajes y así sucesivamente, deben entenderse como modificadas, en todos los casos, por el término "aproximadamente". Además, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio en el mismo, que puede o no enumerarse específicamente en esta invención.
- [0029]** A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, salvo indicación en contrario, los porcentajes en peso de cada componente que forma la composición ceramificable se refieren al peso total de la composición ceramificable.
- [0030]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, la cantidad de cada componente de la composición ceramificable puede expresarse también en términos de "por cada cien de caucho" (phr), es decir, en términos de partes en peso del componente con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de polímeros termoplásticos presente en la composición ceramificable.
- [0031]** A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, los valores del índice de flujo de fusión (MFI) deben medirse según la ASTM D1238 04 (190°C/2,16 kg).
- [0032]** El cable resistente al fuego de la presente invención se puede usar para el transporte de energía eléctrica y/o datos.
- [0033]** Cuando el cable de la presente invención es un cable eléctrico, preferentemente dicho cable eléctrico es un cable para el transporte de corrientes eléctricas de bajo voltaje (LV), es decir, corrientes eléctricas de voltajes iguales o inferiores a 1 kV.
- [0034]** Cuando el cable de la presente invención es un cable de energía, la capa ceramificable se usa preferentemente como capa de lecho (o relleno intersticial) y/o vaina interna.
- [0035]** Cuando el cable de la presente invención es un cable de telecomunicaciones que contiene fibras ópticas como elemento conductor, la capa ceramificable se usa preferentemente como cubierta de cable.
- [0036]** Según una realización preferida, la mezcla de polímeros termoplásticos usada como base polimérica de la composición ceramificable comprende:
- (a) de 65 a 90 partes de un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;
 - (b) de 10 a 30 partes de un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y
 - (c) de 5 a 15 partes de un polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado,

siendo las partes partes en peso del componente con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de polímeros termoplásticos.

5 **[0037]** Preferentemente, la mezcla de polímero termoplástico está presente en la composición ceramificable en una cantidad de al menos el 25% en peso, preferentemente hasta el 50% en peso en función del peso total de la composición ceramificable.

[0038] El componente polimérico (a) de la mezcla polimérica termoplástica de la presente invención es un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂. Una alfa-olefina C₄-C₁₂ es una olefina de fórmula CH₂=CH-R, en la que R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, la alfa-olefina es una alfa-olefina C₄-C₈. La alfa-olefina se puede seleccionar, por ejemplo, de entre: 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1- octeno, 1-deceno, 1-dodeceno o mezclas de los mismos. Particularmente se prefieren 1-hexeno y 1-octeno.

15 **[0039]** La alfa-olefina C₄-C₁₂ está preferentemente presente en el copolímero del componente polimérico (a) en una cantidad del 10 al 25% en peso del copolímero.

[0040] El índice de flujo de fusión del componente polimérico (a) es preferentemente de 0,5 a 2,5 g/10 min, más preferentemente de 0,5 a 2 g/10 min.

[0041] Preferentemente, el componente polimérico (a) tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 30 a 105°C, más preferentemente de 45 a 90°C.

25 **[0042]** A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, se pretende medir la densidad del componente polimérico (a) según la ASTM D792-08.

[0043] Los copolímeros de etileno (a) se pueden obtener mediante copolimerización de etileno con al menos una alfa-olefina, y opcionalmente con al menos un dieno, en presencia de un catalizador de "sitio único", por ejemplo, un catalizador de metaloceno, tal como se describe, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. No. 5.246.783 y la Patente de los EE.UU. No. 5.272.236.

[0044] En cuanto al homopolímero o copolímero de etileno (b), se puede seleccionar de entre: polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad preferentemente de 0,940 a 0,985 g/cm³; polietileno de alta densidad (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 tienen una densidad de 0,900 a 0,926 g/cm, siendo preferible el polietileno de baja densidad (LDPE) y el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

[0045] Como se dijo, el componente polimérico (b) es un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₄-C₁₂. Una alfa-olefina C₄-C₁₂ es una olefina como ya se ha detallado anteriormente en relación con el copolímero de etileno (a). Particularmente se prefieren los siguientes: 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

[0046] El índice de flujo de fusión del componente polimérico (b) es preferentemente de 0,5 a 10 g/10 min, más preferentemente de 1 a 8 g/10 min.

45 **[0047]** Preferentemente, el componente polimérico (b) tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 110 a 125°C.

[0048] Según la presente invención, se pretende medir la densidad del componente polimérico (b) según la ASTM D1505-03.

[0049] El homopolímero o copolímero de etileno (b) se puede preparar según técnicas bien conocidas. Más específicamente, el HDPE y el MDPE se pueden preparar mediante una homopolimerización de etileno de baja a media presión en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, proporcionando un homopolímero de etileno con un grado de ramificación muy bajo. El LDPE se produce generalmente mediante un proceso 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 ramificadas largas. LLDPE es un copolímero de etileno de rama corta con al menos una alfa-olefina, que generalmente tiene de 4 a 12 átomos de carbono. El LLDPE se puede preparar según procesos de baja presión conocidos en presencia de un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador a base de cromo. En LLDPE, la alfa-olefina es preferentemente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y está presente en el copolímero en una cantidad del 1 al 15% por moles.

[0050] En la composición ceramificable de la invención, el polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado (c) se usa como compatibilizador para aumentar la interacción entre los aditivos y los componentes poliméricos y ayudar a mejorar las propiedades mecánicas de la composición.

- [0051]** El polietileno en el que se injerta el monómero etilénicamente insaturado puede ser un copolímero de etileno con una alfa-olefina. El injerto del monómero etilénicamente insaturado se puede obtener mediante una reacción radical (véase, por ejemplo, la patente EP-530,940). La cantidad del al menos un agente de acoplamiento injertado en el polietileno es generalmente de 0,05 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 2 partes en peso, en relación con 100 partes en peso de polietileno.
- [0052]** El monómero etilénicamente insaturado injertado en polietileno del componente polimérico (c) puede ser, por ejemplo, un ácido monocarboxílico o dicarboxílico que tiene al menos una insaturación etilénica o derivado de esta, tal como 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 estos. Se prefiere particularmente el anhídrido maleico.
- [0053]** La composición ceramificable de la invención comprende sílice (SiO₂) en una cantidad de al menos el 25% en peso (alrededor de 65 phr). Preferentemente, la cantidad de sílice es de hasta el 40% en peso (alrededor de 130 phr). Un contenido de sílice inferior al 25% en peso podría resultar insuficiente para proporcionar una composición que es ceramificable. Un contenido de sílice superior al 40% en peso podría dar lugar a una composición ceramificable con propiedades mecánicas inadecuadas para el uso como capa de cable y/o para su fabricación.
- [0054]** Ventajosamente, el sílice de la composición ceramificable de la invención es sílice amorfa. Preferentemente, la sílice amorfa es un material en polvo en el que las partículas tienen una forma sustancialmente esférica. El uso de una sílice amorfa hecha de partículas sustancialmente esféricas permite la extrusión de una composición ceramificable que comprende una cantidad significativa de sílice (mayor que 25% en peso) sin aumentar la viscosidad de la composición en una medida que hace engorrosa o incluso imposible la extrusión, al menos a una velocidad aplicable industrialmente.
- [0055]** El diámetro mediano (D₅₀) de las partículas esféricas de sílice está preferentemente dentro del intervalo 100-200 nm. La superficie específica (medida mediante el método BET) se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 10-30 m²/g.
- [0056]** La composición ceramificable comprende un agente de fundente seleccionado de entre óxidos de metal alcalino o precursores de estos. Preferentemente, el agente de fundente se selecciona de óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de litio y el precursor de estos, más preferentemente de óxido de sodio, óxido de potasio y el precursor de estos.
- [0057]** Preferentemente, el agente de fundente se selecciona de precursores de óxidos de metales alcalinos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio y sus mezclas, debido a que los óxidos de metales alcalinos como tales pueden tener una corrosividad y/o reactividad difícil de manejar en una planta industrial.
- [0058]** Ventajosamente, en la composición ceramificable de la invención el agente de fundente está presente en una cantidad de al menos el 5% en peso (aproximadamente 14 phr), preferentemente hasta el 10% en peso (aproximadamente 29 phr) en función del peso total de la composición ceramificable.
- [0059]** La composición ceramificable comprende un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado (talco) en una cantidad de al menos el 5% en peso (aproximadamente 13 phr) en función del peso total de la composición ceramificable. Preferentemente, el silicato de magnesio hidratado (talco) está en una cantidad inferior al 13% en peso (aproximadamente 38 phr). Cantidades de silicato de magnesio hidratado de 13% en peso o más podrían deteriorar las características mecánicas de la composición ceramificable de la presente invención.
- [0060]** Como agentes estabilizantes adicionales, la composición ceramificable puede incluir también uno o más compuestos seleccionados de: MgO, CaO y PbO o un precursor de estos. Por ejemplo, CaCO₃ puede usarse como fuente de CaO y MgCO₃ puede usarse como fuente de MgO. En una realización, el agente estabilizante es preferentemente CaO o un precursor de este.
- [0061]** Preferentemente, la composición ceramificable comprende del 6 al 25% en peso (de 17 a 71 phr) del agente estabilizante en función del peso total de la composición ceramificable.
- [0062]** La composición ceramificable de la presente invención comprende también un hidróxido inorgánico seleccionado de entre hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y mezclas de los mismos. Preferentemente, el hidróxido es hidróxido de aluminio.
- [0063]** Preferentemente, el hidróxido inorgánico está presente en la composición ceramificable de la presente invención en una cantidad dentro del intervalo del 0,1 al 5% en peso (del 0,25 al 15 phr), preferentemente del 0,4 al 3,5% en peso (del 1 al 10 phr) en función del peso total de la composición ceramificable. Preferentemente, el hidróxido es hidróxido de aluminio.

[0064] Sin querer limitarse a ninguna teoría para explicar la presente invención, el solicitante cree que el agente de fundente favorece la formación de compuestos de silicatos a partir de las partículas de sílice y las partículas de óxido o el precursor de estas presentes en la composición ceramificable. Con este fin, el agente de fundición podría tener el efecto de disminuir la temperatura de fusión de la sílice favoreciendo su reacción con los óxidos de metal alcalino generados por el agente de fundición. Los silicatos así formados contribuyen a la formación de la capa cerámica, que es reforzada por los agentes estabilizantes, particularmente por talco. La combinación anterior de componentes conduce a la transformación de la composición ceramificable de la presente invención en un material cerámico coherente capaz de resistir temperaturas elevadas tales como las que ocurren en caso de incendio, y resistir las tensiones mecánicas, tales como las generadas por los chorros de agua de los sistemas de lucha contra incendios. La capa cerámica también está sustancialmente libre de grietas e hinchazón visibles que afectan su integridad estructural.

[0065] Aditivos convencionales tales como antioxidantes, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos y similares se pueden agregar a la composición ceramificable de la presente invención.

[0066] Los antioxidantes convencionales que son adecuados para este propósito son, por ejemplo: trimetildihidroquinolina polimerizada, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butil) fenol; pentaeritritetra-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato], bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil) propionato de 2,2'-tio-dietileno] y similares, o las mezclas de los mismos.

[0067] Los coadyuvantes de procesamiento que generalmente se agregan a la base polimérica son, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de zinc, ácido esteárico, cera de parafina, cauchos de silicona y similares, o mezclas de los mismos.

[0068] La composición ceramificable se puede preparar mezclando sus componentes con cualquier método adecuado conocido en la técnica de preparación de polímeros tal como mezcladoras internas, extrusoras de doble tornillo, amasadoras, mezcladoras de cinta y similares.

[0069] La composición ceramificable mezclable según la presente invención puede prepararse mezclando la mezcla de polímero termoplástico, el sílice, el agente de fundente, el agente estabilizante, el al menos un compuesto de hidróxido y los otros aditivos que pueden estar presentes según las técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, usando un mezclador interno del tipo que contiene rotores tangenciales (Banbury) o rotores de enclavamiento, o en mezcladores continuos del tipo Ko-Kneader (Buss) o del tipo de doble tornillo giratorio o contragiratorio.

[0070] La composición ceramificable según la presente invención puede usarse para hacer una vaina externa a un conductor previamente recubierto con una capa aislante o, en el caso de fibras ópticas, un sistema de recubrimiento protector que típicamente comprende un recubrimiento primario y/o secundario y, opcionalmente, un recubrimiento amortiguador. Además, la composición ceramificable según la presente invención puede usarse para hacer que el material de relleno forme una estructura continua que tenga una forma sustancialmente cilíndrica alrededor de una pluralidad de conductores (lecho).

[0071] La aplicación de la composición ceramificable se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante extrusión. Cuando están presentes dos capas hechas de la composición ceramificable, la extrusión se puede llevar a cabo en dos etapas separadas, es decir, moldeando la capa interna sobre el conductor en un primer recorrido y luego la capa externa sobre esta capa interna en un segundo recorrido. Ventajosamente, la extrusión de múltiples capas puede llevarse a cabo en una sola corrida, por ejemplo, mediante un método "en tándem", en el que se usan dos extrusoras separadas dispuestas en serie, o alternativamente mediante coextrusión usando un único cabezal de extrusión.

[0072] La viscosidad Mooney (ISO 289-1, 2012) de la composición ceramificable de la presente invención se encuentra dentro del intervalo de 27-32 unidades Mooney. Por lo tanto, la composición ceramificable de la presente invención es fácilmente moldeable con los dispositivos de extrusión convencionales conocidos en la técnica.

Breve descripción de los dibujos

[0073] Las características adicionales serán evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada en lo sucesivo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista transversal de un cable según la invención para la transmisión de energía a bajo voltaje.
La figura 2 muestra una vista transversal de un cable según la invención para telecomunicaciones.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[0074] Con referencia a la figura 1, el cable de alimentación resistente al fuego según la presente invención puede ser del tipo tripolar que comprende tres elementos conductores de electricidad o conductores 2, cada uno

cubierto por una capa aislante 3 para formar un núcleo 1. Los tres conductores 2 con las capas aislantes relevantes 3 están rodeados por una vaina exterior 5. Los tres núcleos 1 se unen formando zonas intersticiales definidas como los espacios entre los núcleos 1 y el cilindro (la vaina externa 5) que envuelve dichos núcleos. Un lecho o relleno intersticial 4 llena dichas zonas intersticiales.

5

[0075] La constante de aislamiento k_i de la capa de aislamiento eléctrico 3 es tal que las propiedades de aislamiento eléctrico requeridas son compatibles con los estándares (por ejemplo, IEC 60502-1, 2004 u otro equivalente a los mismos). Por ejemplo, la capa aislante eléctrica 3 tiene una constante aislante k_i igual o superior a 3,67 MOhm·km a 90°C.

10

[0076] El conductor 2 puede estar hecho de una varilla o de cables trenzados hechos de un metal eléctricamente conductor, tal como cobre o aluminio.

[0077] Según una primera realización, la vaina exterior 5 está hecha de la composición ceramificable de la presente invención.

[0078] Según una segunda realización, el lecho 4 está hecho de la composición ceramificable de la presente invención.

[0079] Con referencia a la figura 2, un cable de telecomunicaciones resistente al fuego 20 según la presente invención comprende múltiples fibras ópticas 21 (que comprenden un núcleo de vidrio y recubren un sistema de recubrimiento protector polimérico) agrupadas y alojadas en módulos 22 en material polimérico, que opcionalmente contienen además material de bloqueo de agua (no mostrado) en forma de gel o filamentos. Los módulos 22 están varados alrededor de un miembro de resistencia central 23 y una cubierta 24 rodea los módulos y el miembro de resistencia.

[0080] Según una realización de la invención, la cubierta 24 y/o los módulos 22 están hechos de la composición ceramificable de la presente invención.

[0081] La presente descripción muestra solo algunas modalidades de un cable según la invención. Se pueden realizar modificaciones adecuadas a estas realizaciones según las necesidades técnicas específicas y los requisitos de aplicación sin apartarse del alcance de la invención.

[0082] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención.

35

EJEMPLOS

[0083] Las muestras de la composición ceramificable según la presente invención se prepararon mezclando todos los componentes en un mezclador interno Banbury (volumen: 1,61; factor de llenado 85%; rotación de velocidad: 50-75 rpm; temperatura de descarga del compuesto: 220°C). También se prepararon muestras comparativas usando el mismo aparato y procedimiento. Las muestras se prepararon usando componentes y cantidades (expresadas como % en peso en función del peso total de la composición) como se establece en la Tabla 1.

Tabla 1 - Composición de las muestras

	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9
Polímero (a)	29,2	28,1	27,2	26,7	26,7	30,6	28,1	28,1	28,7
Polímero (b)	7,3	7,0	6,8	--	8,4	7,7	7,0	7,0	7,2
Polímero (c)	3,7	3,5	3,4	2,0	3,2	4,6	3,5	3,5	5,4
Polímero comparativo	--	--		9,6	--	--	--	--	--
SiO ₂	32,9	31,6	30,6	42,0	42,0	23,0	31,6	31,6	32,2
Al(OH) ₃	1,8	1,8	1,7	1,9	1,9	3,8 ^a	1,8	1,8	1,8
CaO	3,2	3,1	2,7	3,4	3,4	--	3,1	3,1	3,1
Talco (Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)	11	10,5	13,6	--	--	--	--	--	10,7
PbO	--	3,9	3,8	4,2	4,2	--	3,9	3,9	--
MgO	--	--	--	0,6	0,6	--	--	--	--
Borato de Zn	--	--	--	--	--	24,1	--	--	--

ES 2 798 600 T3

(continuación)

	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9
Caolín	--	--	--	--	--	--	10,5	--	--
Hidromagnesita + Huntita (producto)	--	--	--	--	--	--	--	10,5	--
Na ₂ CO ₃	8,9	8,6	8,3	7,5	7,5	4,1	8,6	8,6	8,8
Aditivos	2,0	1,9	1,9	2,1	2,1	2,1	1,9	1,9	2,1
a Como Al ₂ O ₃									

- Polímero (a): copolímero de etileno-octeno (30% en peso de octano con respecto al peso del copolímero); densidad = 0,885 g/cc (ASTM D792), MFI = 1,00 g/10 min (190°C/2,16 kg; ASTM D1238), punto de fusión = 78,0°C);
- 5 - Polímero (b): polietileno lineal de baja densidad; densidad = 0,911 g/cm³ (ASTM D1505), MFI = 3,00 g/10 min (190°C/2,16 kg; ASTM D1238), punto de fusión = 118°C);
- Polímero comparativo: polietileno lineal de baja densidad; densidad = 0,911 g/cm³ (ASTM D1505), MFI = 13,00 g/10 min (190°C/2,16 kg; ASTM D1238), punto de fusión = 116,0°C);
- 10 - Polímero (c): polietileno injertado con anhídrido maleico; densidad = 0,93 g/cm³ (ASTM D792), MFI = 1,75 g/10 min (190°C/2,16 kg; ASTM D1238), punto de fusión = 120,0°C);
- SiO₂: sílice amorfa, BET = 20 m²/g, D₅₀ = 150 nm;
- Hidromagnesita: Mg₃Ca(CO₃)₄;
- Huntita: Mg₄(CO₃)₃(OH)₂·3H₂O;
- 15 - Aditivos: ácido esteárico (auxiliar tecnológico), tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritol) (antioxidante), tetrakismetileno (3,5-di-terc-butil-4-hidroxilclorhidrato) metano (antioxidante).

[0084] Las composiciones marcadas con un asterisco son ejemplos comparativos.

[0085] Cada composición se imprimió en forma de placas mediante impresión a 180°C usando una prensa mecánica y luego se probó. En particular, las propiedades mecánicas, es decir, el alargamiento a la rotura (EB - expresado como porcentaje) y la resistencia a la tracción (TS - expresado en Mpa) se evaluaron a temperatura ambiente (20°C) en placas de 200x200x1 mm, mientras que las pruebas de fuego se realizaron en comprimidos obtenidos a partir de placas de 150x100x3 mm. Las pruebas de propiedades mecánicas se repitieron después de envejecer las muestras en horno de aire (168 horas, 100°C) y en aceite mineral (4 horas, 70°C, aceite IRM 902), y las variaciones se informan en la Tabla 2 (ΔTS y ΔEB).

[0086] Las pruebas de fuego se llevaron a cabo colocando los comprimidos en un horno de mufla a temperaturas de 400°C, 600°C, 800°C y 1000°C. El comportamiento de los comprimidos bajo calentamiento se evaluó mediante inspección visual y, cuando se enfrió, mediante martillaje suave y duro para evaluar la integridad del carbón.

[0087] Los resultados de las pruebas mecánicas y de incendio se informan en la Tabla 2.

Tabla 2 - Pruebas mecánicas y de fuego.

	1	2	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9
TS	9,9	11,7	< 9	4,8	6,9	11,0	11,1	10,5	11,2
EB	481,3	491	< 120	131	235	391	566	513	463
TS a 100°C	10,0	11,4	-	-	-	11,9	11,3	10	12,5
EB a 100°C	452,5	377	-	-	-	295	509	481	416
ΔTS a100°C	-	-3	-	-	-	8	2	-4	-
ΔEB a 100°C	-6	-23	-	-	-	-25	-10	-6	-
ΔTS en aceite	-6	-15	-	-	-	-3	10	-19	-
ΔEB en aceite	35	12	-	-	-	25	12	-12	-
Prueba de fuego	SÍ	SÍ	-	SÍ	SÍ	NO	NO	NO	SÍ

35 **[0088]** Según el documento IEC 60092-359:SHF1 (1994), el EB debe ser superior al 120% y la TS debe ser superior a 9,0 MPa.

[0089] Según el documento IEC 60502/2 ST8 (2005), después del envejecimiento del horno de aire, la TS debe ser superior a 9 MPa.

5 **[0090]** Según el documento IEC 60502/2 SE1 (2005), después del envejecimiento del horno de aire, el EB debe ser superior al 250%.

[0091] Según el documento UNE 21123-4 (2014), después del envejecimiento en aceite mineral, la TS no debe diferir de la TS medida antes del envejecimiento (ΔTS) más del 6 40% (diferencia referida a los valores medidos antes del envejecimiento).
10

[0092] Según el documento UNE 21123-4 (2014), después del envejecimiento en aceite mineral, el EB no debe diferir del EB medido antes del envejecimiento (ΔEB) más del 6 40% (diferencia referida a los valores medidos antes del envejecimiento).
15

[0093] Una prueba de fuego "SÍ" significa que la muestra mantuvo su integridad y su forma sin grietas que comprometan su resistencia mecánica o hinchazón a temperaturas de hasta 1000°C.

[0094] A partir de los datos experimentales informados en la Tabla 2, se puede observar que las Muestras 1 a 20 y 6 a 9 tenían características mecánicas según el estándar.

[0095] El comportamiento mecánico de la muestra comparativa 3* se vio afectado por una cantidad excesiva de talco (mayor al 12% en peso). El comportamiento mecánico de la muestra comparativa 4* se vio afectado por el uso de un polímero (b) que tiene un MFI superior a 5 g/10 min y por la falta de un silicato de magnesio hidratado (talco). La muestra comparativa 5*, que también carece de silicato de magnesio hidratado, tiene un comportamiento mecánico pobre, aunque ligeramente mejor que la de la muestra comparativa 4*, porque la muestra comparativa 5* contiene un polímero (b) según la invención.
25

[0096] Las muestras comparativas 6* a 8* mostraron que el reemplazo de un silicato de magnesio hidratado (talco) en las composiciones con borato de zinc, caolín o hidromagnesita/huntita no proporciona una composición con propiedades resistentes al fuego satisfactorias.
30

[0097] Las muestras preparadas con las composiciones de la presente invención (muestras 1, 2 y 9), además de tener un comportamiento mecánico que las hace aptas para la fabricación de una capa de cable, fueron ceramificadas por calentamiento hasta 1000°C y dieron lugar a una capa ceramificada sólida con solo grietas superficiales que no comprometen su integridad.
35

REIVINDICACIONES

1. Un cable resistente al fuego (10; 20) que comprende:
 - 5 un elemento conductor (2); 21);
una capa, que rodea al elemento conductor, hecha de una composición ceramificable que comprende:
 - una mezcla de polímeros termoplásticos que comprende:
 - 10 (a) un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;
 - (b) un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y
 - 15 (c) un polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado;
 - al menos el 25% en peso de sílice;
 - un agente de fundente seleccionado de entre óxidos de metales alcalinos o precursores de estos;
 - un compuesto de hidróxido inorgánico seleccionado de entre hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y mezclas de los mismos;
 - 20 - un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado en una cantidad de al menos el 5% en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición ceramificable.
2. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que la mezcla de polímero termoplástico
 - 25 comprende:
 - (a) de 65 a 90 partes del copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;
 - 30 (b) de 10 a 30 partes del homopolímero de etileno o copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y
 - (c) de 5 a 15 partes del polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado,

siendo las partes en peso del componente con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de polímeros termoplásticos.
3. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que la mezcla de polímeros termoplásticos está presente en una cantidad de al menos el 25% en peso en función del peso de la composición ceramificable.
- 40 4. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que la sílice es una sílice amorfa hecha de partículas sustancialmente esféricas.
5. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que el agente estabilizante comprende además al menos uno de MgO, CaO, PbO o un precursor de los mismos.
- 45 6. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que el compuesto de hidróxido es hidróxido de aluminio.
7. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que la sílice está presente en una cantidad de hasta el 40% en peso, en función del peso de la composición ceramificable.
- 50 8. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que el agente de fundente está presente en una cantidad de al menos el 5% en peso con respecto al peso de la composición ceramificable.
- 55 9. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que el compuesto de hidróxido está presente en una cantidad del 0,1 al 5% en peso en función del peso de la composición ceramificable.
10. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que el silicato de magnesio hidratado como agente estabilizante está presente en una cantidad inferior al 13% en peso en función del peso de la composición ceramificable.
- 60 11. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, en el que la composición ceramificable comprende del 6 al 25% en peso de agente estabilizante en función del peso de la composición ceramificable.
- 65 12. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, que es un cable de alimentación (10) donde la

capa hecha de una composición ceramificable es una capa de lecho (4) y/o una vaina exterior (5).

13. El cable resistente al fuego según la reivindicación 1, que es un cable de telecomunicaciones (20) donde la capa hecha de una composición ceramificable es una capa de cubierta (24).

5

14. Una composición ceramificable moldeable que comprende:

- una mezcla de polímeros termoplásticos que comprende:

10 (a) un copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 3 g/10 min y un punto de fusión de 105°C como máximo;

(b) un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con una alfa-olefina C₄-C₁₂, que tiene una densidad de 0,900 a 0,985 g/cm³, un índice de flujo de fusión no superior a 5 g/10 min y un punto de fusión de al menos 110°C; y

15 (c) un polietileno injertado con un monómero etilénicamente insaturado;

- al menos el 25% en peso de sílice;

- un agente de fundente seleccionado de entre óxidos de metales alcalinos o precursores de estos;

20 - un compuesto de hidróxido inorgánico seleccionado de entre hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y mezclas de los mismos;

- un agente estabilizante que comprende un silicato de magnesio hidratado en una cantidad de al menos el 5% en peso.

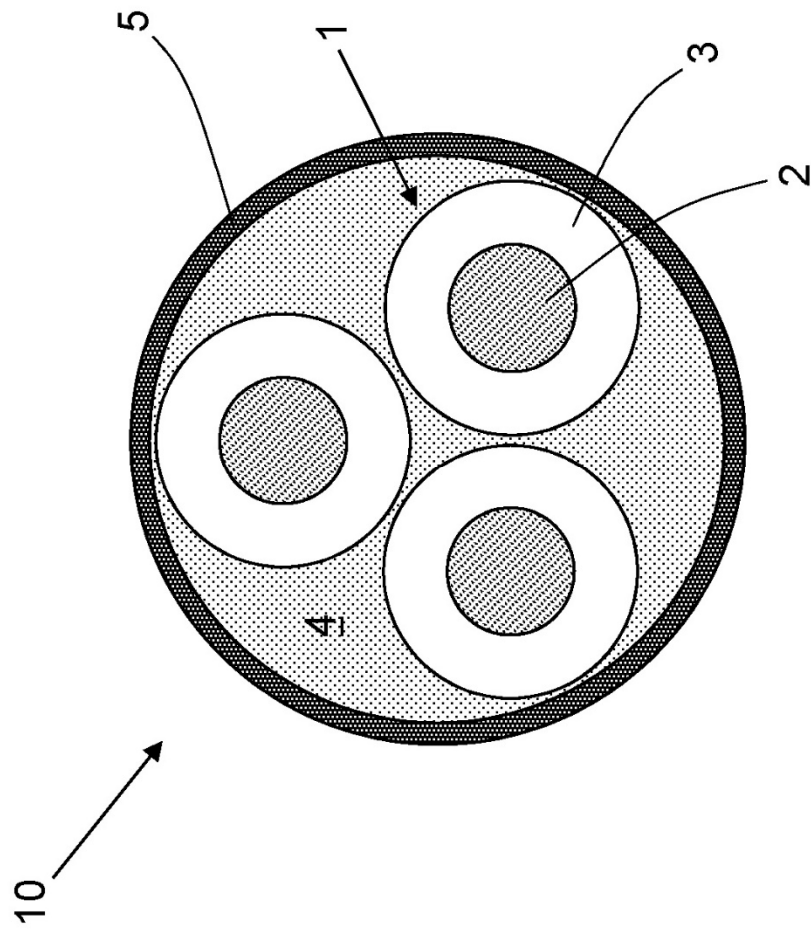


Fig. 1

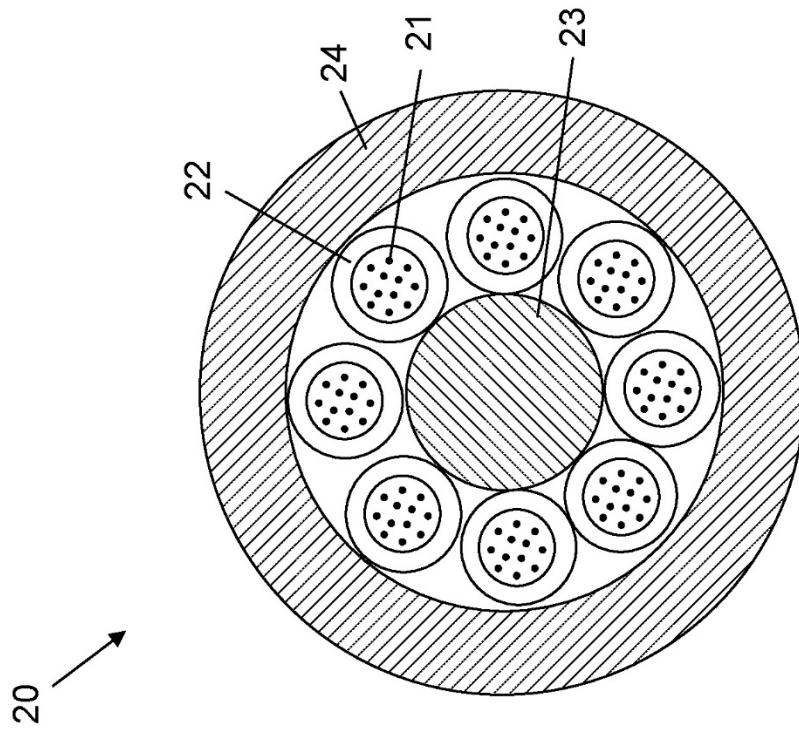


Fig. 2