



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 515**

51 Int. Cl.:
H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01925340 .0**

96 Fecha de presentación : **20.02.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1258013**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.11.2002**

54 Título: **Cable autoextinguible resistente al impacto.**

30 Prioridad: **21.02.2000 EP 00103593**
25.02.2000 US 185120 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **Prysmian Cavi e Sistemi Energia S.R.L.**
Viale Sarca, 222
20126 Milano, IT

72 Inventor/es: **Belli, Sergio;**
Tirelli, Diego;
Veggetti, Paolo y
Bareggi, Alberto

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 311 515 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).

ES 2 311 515 T3

DESCRIPCIÓN

Cable autoextinguible resistente al impacto.

5 La presente invención se refiere a un cable autoextinguible, en particular a un cable para una transmisión o distribución de energía de baja tensión o de media tensión, así como a un cable para la transmisión de datos o para telecomunicaciones, por ejemplo un cable de teléfono.

10 Más en particular, la presente invención se refiere a un cable autoextinguible que tiene, en una posición radialmente externa al menos un elemento conductor, un revestimiento de polímero que poseen propiedades autoextinguibles con un bajo nivel de producción de humo, así como propiedades mecánicas capaces de brindar a este cable una excelente protección contra impactos accidentales.

15 En la presente descripción, la expresión “baja tensión” significa un voltaje de menos de aproximadamente 1kV, mientras que la expresión “media tensión” significa un voltaje de entre aproximadamente 1 kV y aproximadamente 30 kV.

20 Además, el término “núcleo” del cable significa una estructura semi terminada que consiste en un elemento conductor revestido externamente con al menos una capa de material aislante eléctrico. En el caso en el cual el cable tiene solamente un “núcleo”, se define como unipolar, cuando lo existen dos núcleos el cable se define como bipolar y así sucesivamente.

25 En general, un cable eléctrico a autoextinguible se produce mediante la extrusión sobre el núcleo antes mencionado o aún directamente sobre el conductor en sí, por ejemplo sobre el conductor sin aislamiento, un revestimiento retardante de la llama obtenido a partir de una composición de polímero a la que se han dado propiedades de resistencia a la llama mediante la adición de un aditivo adecuado.

30 Es una práctica conocida, por ejemplo, añadir a dicha composición de polímero, por ejemplo una composición basada en poliolefina (tales como polietileno o con polímeros etileno/vinil acetato), un aditivo retardante de la llama del tipo halogenados, por ejemplo un haluro orgánico combinado con trióxido de antimonio.

35 Sin embargo, los aditivos retardantes de la llama del tipo halogenados tiene numerosas desventajas dado que, durante el procesamiento del polímero, lo mismo se descomponen parcialmente, generando gases halogenados que son tóxicos para los operarios y corrosivos para las partes metálicas de las máquinas de procesamiento del polímero. Además, cuando se someten a la acción directa de la llama, la combustión de dichos aditivos quien era cantidades muy grandes de humos que contienen gases tóxicos. Desventajas similares se encuentran también cuando se emplea cloruro de polivinilo (PVC) como base polimérica con trióxido de antimonio añadido.

40 Por lo tanto, en años recientes, la producción de cables a autoextinguibles ha girado hacia el uso de composiciones libres de halógeno, en las cuales una base polimérica, generalmente de tipo de poliolefina, se mezcla con rellenos inorgánicos retardantes de la llama, generalmente hidróxidos, óxido hidratados o sales hidratadas de metales, en particular de aluminio o magnesio, tales como hidróxido de magnesio o trihidrato de aluminio o mezcla de los mismos (ver, por ejemplo, las patentes US-4 145 404, US-4 673 620, EP-328 051 y EP-530 940). El hidróxido de magnesio es particularmente preferido, debido a que poseen una temperatura de descomposición relativamente alta (aproximadamente 45 340°C) y una estabilidad térmica satisfactoria (ver, por ejemplo, la solicitud de patente WO 99/05688 a nombre del mismo solicitante).

50 Sin embargo, el uso de estos rellenos inorgánicos retardantes de la llama tiene un número de desventajas, la primera de las cuales es el hecho de que, para obtener una acción retardante de la llama eficiente, es necesario añadir cantidades muy grandes del relleno retardante de la llama al material polimérico, el general aproximadamente 120-250 partes en peso relativo a 100 partes en peso de material polimérico.

55 Dichas grandes cantidades de relleno conducen a una disminución en la capacidad de procesamiento y en las propiedades mecánicas y elásticas del compuesto resultante, en particular en lo que refiere a su elongación al quiebre y su carga de rotura.

60 A diferencia de los compuestos antes mencionados, otras sustancias inorgánicas (tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, caolín calcinado, carbonato de calcio) no experimentan reacciones de descomposición a las temperaturas usuales de combustión que pueden conducir a productos capaces de interferir activamente con el proceso de combustión (por ejemplo, el carbonato de calcio se descompone a aproximadamente 825°C). Estas sustancias son utilizadas como rellenos inertes para producir un “efecto dilución” en el material polimérico (ver, por ejemplo, el volumen “Compounding Materials for the Polymer Industries”, J.S. Dick. 1987, Noyes publ., en particular las páginas 63 y 144), con el resultado de que la combustibilidad de los compuestos se reduce como consecuencia del hecho de que hay menos material polimérico que puede quemarse por unidad de volumen.

65 Otro grupo de aditivos capaces de producir un efecto retardante de la llama son los retardantes de fuego con base fósforo (ver, por ejemplo, “The chemistry and uses of Fire Retardants”, capítulo 2, J.W. Lyons, publicado por Wiley-Interscience, 1970). Los compuestos típico que contiene el cobro que son adecuados para el uso como aditivos

ES 2 311 515 T3

retardantes de la llama pueden ser sales de fósforo o ácido fosfórico (fosfito, fosfatos o polifosfatos), ésteres orgánicos o poliésteres de ácido fosfórico (mono-, di- o tri-alquil fosfatos o polifosfatos), fosfitos (mono-, di- o tri-alquil o -aril fosfitos), fosfonatos o polifosfonatos (mono- o di-alquil o -aril fosfonatos o polifosfonatos).

5 Además de los compuestos que contienen fósforo, los aditivos retardantes de la llama para composiciones poliméricas que pueden también ser utilizados son mezclas de compuestos que contienen fósforo y que contiene nitrógeno, siendo dichas mezclas generalmente referidas como “mezclas P-N” (ver “The chemistry and uses of Fire Retardants”, J.W. Lyons, Wiley-Interscience, (1970), página 20 y capítulo 2). Los compuestos que contienen nitrógeno pueden incluir, por ejemplo, sales inorgánicas tales como sales de amonio, o compuestos orgánicos y sales de los mismos, tales como, por ejemplo, guanidina, melanina y derivados de los mismos, por ejemplo melanina cianurato o guanidilurea, y las sales de los mismos. En lo que refiere al uso de dichos compuestos que contienen fósforo y que contienen nitrógeno en mezclas (“mezclas P-N”), ver, ejemplo, la patente EP-831 120 a nombre del mismo solicitante.

15 Durante las fases de transporte o instalación de un cable, este cable puede sufrir impactos accidentales que pueden causar daño, más aún daño considerable, a su estructura (por ejemplo deformaciones de la capa aislante, desprendimiento entre las capas que constituyen el cable), resultando este daño posiblemente en variaciones en el gradiente eléctrico del revestimiento aislante, con una consecuente reducción en la capacidad aislante que este revestimiento.

20 En los cables actualmente disponibles comercialmente, por ejemplo en cables eléctricos para la transmisión o la distribución de energía, para proteger estos cables del daño causado por posibles impactos accidentales, generalmente se hace uso de un blindaje metálico capaz de impartir adecuada resistencia mecánica. Este blindaje puede ser en forma de bandas o cables de metal (generalmente hechos de acero) o en la forma de una vaina de metal (generalmente hecha de plomo o aluminio) y, usualmente, este blindaje es a su vez revertido con una vaina exterior polimérica. Un ejemplo de esta estructura de cable se describe en la patente US 5.153.381. Este blindaje también puede ser considerado para cables del tipo autoextinguible, es decir cables que tienen un revestimiento retardante de la llama como se ha descrito con anterioridad.

30 El documento WO 98/52197, a nombre del solicitante, ilustra de forma similar la estructura de un cable eléctrico para la transmisión de energía, que comprende, en reemplazo del blindaje de metal, un revestimiento hecho de material polimérico expandido de grosor adecuado capaz de otorgar al cable una alta resistencia a los impactos accidentales. Este revestimiento polimérico expandido preferentemente está ubicado en una posición inmediatamente subyacente a la vaina polimérica exterior.

35 El solicitante ha percibido la necesidad de preparar un cable autoextinguible el cual, además de garantizar las propiedades retardantes de llama requeridas, Este y dotada con una alta resistencia al impacto, es decir una resistencia al impacto al menos igual a que esa de los cables provistos de un blindaje de metal.

40 Específicamente, es conocido que en un número siempre creciente e aplicaciones y frente a estándares cada vez más estrictos, es de fundamental importancia instalar cables que sean capaces de asegurar altos niveles de seguridad, tanto en términos de resistencia a la llama en el caso de un incendio, y en términos de resistencia mecánica de cara a posibles impactos accidentales a los cuales el cable puede ser sometido durante del transporte o la instalación, o durante la utilización.

45 Por ejemplo, siempre que necesiten instalarse cables, a la vista o en adecuadas ubicaciones de túnel, en ambientes altamente frecuentados que son extremadamente críticos en el caso de un incendio (tales como, por ejemplo, ambientes subterráneos cerrados tales como el metro, túneles de ferrocarriles y similares) debe asegurarse que, en primer lugar, estos cables son autoextinguibles, producen un bajo nivel de humos y no emiten gases tóxicos o corrosivos, y, en segundo lugar, deben tener una pluralidad de propiedades mecánicas y de resistencia a los agentes externos (temperatura, aceites), haciéndolos fáciles de instalar y asegurando que tienen cualidades de buen rendimiento y que son duraderos.

55 En consideración a estos aspectos, ha surgido la necesidad, especialmente con referencia a las aplicaciones particulares antes mencionadas, de tener disponible en el mercado un cable autoextinguible de tipo blindado. Sin embargo, colocar un blindaje de metal dentro de un cable tiene considerables desventajas. Por ejemplo, el necesario para este propósito introducir una o más etapas adicionales en el proceso de producción del cable, volviéndose en consecuencia dicho proceso más complejo también desde el punto de vista de la ingeniería de planta, y más caro, no sólo en términos económicos sino también en términos de tiempo. Además, la presencia de un blindaje de metal dentro de un cable conlleva un incremento significativo en el peso de este cable, lo que resulta en un inevitable incremento en los costes, no sólo para la etapa de instalación, sino también para la etapa de transporte.

60 El solicitante, por lo tanto, ha percibido la necesidad de producir un nuevo tipo de cable autoextinguible y es capaz de combinar hasta propiedades mecánicas con las propiedades retardantes de llama requeridas, a la vez que asegura, al mismo tiempo, un proceso de producción barato, simple y rápido.

65 Sobre la base de los resultados obtenidos en cables de tipo no autoextinguibles, tal como se describió en el documento WO 98/52197 antes mencionado, el solicitante inicialmente consideró insertar dentro de un cable autoextinguible un revestimiento polimérico expandido en reemplazo del blindaje metálico de refuerzo, para preparar un cable que tenía mayor resistencia mecánica, es particularmente liviano y es, por otra parte, rápido y simple de preparar.

ES 2 311 515 T3

5 Sin embargo, a pesar de las indudables ventajas mencionadas con anterioridad, el solicitante se encontró enfren-
tado con un problema que no era fácil de resolver debido a que, a pesar de ser particularmente ventajoso en términos
de su resistencia mecánica a los impactos y su ligereza, un revestimiento polimérico expandido no tenía los requeri-
mientos retardantes de llama deseados. Por el contrario, debido a que dicho revestimiento es expandido y por lo tanto
contiene aire oxidante en su interior, se encontró que estaba particularmente sometido a una rápida propagación de la
llama.

10 La siguiente aproximación explorada por el solicitante puede intentar realizar el revestimiento polimérico expan-
dido antes mencionado resistente a la llama mediante la inclusión en el mismo de un relleno retardante de la llama
de tipo inorgánico (por ejemplo hidróxido de magnesio). Sin embargo, los esfuerzos realizados en esta dirección no
fueron exitosos. De hecho, para obtener un revestimiento que asegure las propiedades retardantes de la llama deseadas,
se encontró que era necesario, como sea indicado con anterioridad, utilizar una gran cantidad de relleno retardante de
la llama el cual, por otra parte, no permitía la expansión de la composición de base polimérica.

15 El solicitante encontró ahora que era posible obtener cables a autoextinguibles libres de halógeno los cuales, en el
caso de un incendio, no generaban gases tóxicos o corrosivos, producían un bajo nivel de humos y estaban dotados
con una alta resistencia a la llama y una excelente resistencia al impacto, al proporcionar a estos cables una capa de
revestimiento producida a partir de una composición polimérica expandida que incorpora al menos un agente hinchable
como se define a continuación.

20 El solicitante ha encontrado además que la capa de revestimiento expandida retardante de las llamas de acuerdo
con la presente invención es capaz en ciertos casos de dar al cable resistencia mecánica a los impactos que puede ser
aún mayor que aquella de un cable similar de tipo blindado.

25 La presente invención, tal como se desprenderá más claramente a partir de la descripción que sigue a continuación,
proporciona una excelente solución a los problemas mencionado con anterioridad para las soluciones de la técnica
anterior ilustrada previamente en el curso de la presente detección.

30 Por ejemplo, un cable autoextinguible que tiene un revestimiento polimérico expandido con propiedades retardan-
tes de las llamas que no requiere, como se ha mencionado con anterioridad, un blindaje metálico para protegerlo contra
los impactos accidentales.

35 Esto representa un aspecto particularmente ventajoso debido a que, en primer lugar, el cable de acuerdo con la
presente invención es significativamente más ligero que los cables blindados convencionales, para una resistencia
mecánica de igual valor y ocasionalmente mayor que aquella de dichos cables blindados. Como ya se ha recordado, la
posibilidad de utilizar un cable más ligero hace que su instalación y transportes se han más fáciles y en consecuencia
reduce sus costes.

40 En segundo lugar, la capa realizada de material expandido con propiedades retardantes de la llama de acuerdo con
la presente invención se extrude directamente sobre el cable de forma continua, opcionalmente en coextrusión con otra
capa de revestimiento del cable, tal como el relleno y/o la vaina polimérica exterior. Este aspecto hace por lo tanto
posible proporcionar un proceso de producción que está muy simplificado en términos de la ingeniería de planta, así
como que es más rápido y menos caro que los procesos para producir los cables blindados en la técnica anterior.

45 De hecho, proporcionar un blindaje metálico de refuerzo dentro de un cable requiere una secuencia predeterminada
de etapas, así como el uso de aparatos específicamente dedicados a este tipo de operación. Más específicamente, si
se desea obtener un cable blindado de la técnica anterior, por ejemplo de tipo unipolar, el proceso de producción
necesariamente comprende:

50 - una primera línea dedicada a la extrusión de la capa aislante y la formación del núcleo del cable el cual, una vez
obtenido, se enrolla sobre una bobina recolectora;

55 - una segunda línea, separada de la primera y alimentada con un núcleo desenrollado de esta primera bobina
antes mencionada, siendo ese trabajo para posicionar el blindaje metálico; el producto semiacabado así obtenido se
enrolla entonces sobre una segunda bobina recolectora;

- una tercera línea alimentada con dicho producto semiacabado, siendo su trabajo extrudir la vaina polimérica
exterior retardante de la llama que cubre el blindaje de metal y completa el proceso de producción del cable.

60 La presente invención, tal como se ha destacado con anterioridad y como se explicará con mayor detalle en la
descripción a continuación, en virtud de la exclusión de la etapa del blindaje de la técnica anterior, permite llevar a
cabo un proceso de producción más simple, basado en un procedimiento operativo del tipo contiguo. De hecho, la etapa
de blindaje inevitablemente introduce una discontinuidad en el proceso de producción del cable, cuyo efecto se siente
tanto en términos de una reducción en la eficiencia de producción y en términos de un incremento de los costes de
ingeniería de planta. En contraste, el revestimiento retardante de la llama realizado de material polimérico expandido
65 de acuerdo con la invención consiste en una capa continua distribuida uniformemente a lo largo de la totalidad de la
longitud del cable.

ES 2 311 515 T3

Además, el cable autoextinguible de acuerdo con la presente invención es también particularmente ventajoso en la etapa de producir una junta entre dos cables o si se desea para realizar una conexión entre un cable y un dispositivo eléctrico. El revestimiento polimérico expandido que reemplaza el blindaje de metal permite que esta junta o conexión se produzca de forma más simple y rápida debido a que es menos dificultoso y exigente retirar una porción de revestimiento expandido (es decir la porción de revestimiento que cubre la longitud del cable a ser unido o conectado) que retirar una porción de blindaje.

La presente invención puede ser aplicada ventajosamente no sólo a cables eléctricos para la transmisión o distribución de energía, sino también a cables para la transmisión de datos o a cables de telecomunicación, así como a cables de tipo mixto energía/telecomunicaciones. A este respecto, por lo tanto, a continuación en la presente descripción y en las reivindicaciones que siguen el término "conductor" significa un conductor de tipo metálico, de configuración circular o en forma de sector, o una fibra óptica, o una fibra óptica o de tipo mixto eléctrico/óptico.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un cable autoextinguible que comprende al menos un conductor y al menos un revestimiento retardante de la llama en una posición radialmente externa ha dicho al menos un conductor, caracterizado por el hecho de que dicho al menos un revestimiento retardante de la llama comprende un material polimérico expandido que incluye al menos un agente ignífugo como se define a continuación en la presente descripción.

De acuerdo con una realización particular, el cable autoextinguible de la presente invención comprende una vaina polimérica en una posición radialmente externa ha dicho revestimiento retardante de la llama.

De acuerdo con la invención, dicho agente ignífugo comprende al menos un compuesto que contiene fósforo y/o al menos un compuesto que contiene nitrógeno o uno o más compuestos que contienen tanto fósforo como nitrógeno.

De acuerdo con una realización adicional, el material polimérico expandido del revestimiento retardante de las llamas del cable autoextinguible de la presente invención incluye, junto con el agente ignífugo, al menos un relleno mineral preferentemente un relleno mineral retardante de la llama.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para otorgar a un cable propiedades retardantes de la llama y de resistencia al impacto, incluyendo dicho procedimiento una etapa para dar dicho cable al menos un revestimiento que comprende un material polimérico Sandino e incluye al menos un agente ignífugo.

En la presente descripción y en las reivindicaciones que siguen, el término "agente ignífugo" significa un compuesto que comprende fósforo y/o nitrógeno, el cual, una vez combinado con un material polimérico base, en el caso de exposición a altas temperaturas o a la acción directa de la llama, es capaz de llevar a cabo la formación de un residuo expandido de base carbono (carbón) que inhibe la propagación de la combustión.

Se cree que, durante la combustión, el nitrógeno, por una parte, genera gas nitrógeno que expande el material polimérico, y el fósforo, por otra parte, contribuye en hacia el incremento de la cantidad de residuo de base carbono ("carbón") de la combustión (es decir la ceniza de combustión) y para dar este residuo una alta tenacidad. De esta forma, se produce una capa sólida entre el material polimérico y el ambiente externo que lo rodea, inhibiendo de esta forma la propagación de la combustión. Específicamente, dicha capa, al actuar como una barrera física colocada entre el material polimérico aún por quemar y la llama, protege dicho material y evita el oxígeno fresco alcance el material y alimente adicionalmente las llamas. Además, la expansión debida a la acción del hidrógeno genera un aislamiento térmico para las capas de material que todavía están intactas, es decir no afectadas por la acción de la llama, en virtud del hecho de que la conductividad térmica del material expandido es considerablemente menor que la conductividad térmica del material no expandido. Se producen esta forma una acción sinérgica entre el fósforo y el nitrógeno.

De acuerdo con una realización particular, si la composición de base polimérica intrínsecamente da contiene nitrógeno (por ejemplo si se emplea una composición polimérica basada en poliamidas o poliuretano), el agente ignífugo puede consistir únicamente en un compuesto del tipo que contiene fósforo debido a que, durante la combustión, el nitrógeno requerido para la acción ignífuga es suministrado por la composición de base polimérica.

Esta descripción, que se brinda a continuación, es en referencia los dibujos o puntos, que se proporcionan únicamente con propósitos ilustrativos y que no implica ninguna limitación, y en los cuales:

- la figura 1 muestra un cable eléctrico para la transmisión de energía de acuerdo con el estado de la técnica, del tipo tripolar con blindaje de metal;

- la figura 2 muestra una primera realización de un cable tripolar de acuerdo con la invención,

- la figura 3 muestra una segunda realización de un cable tripolar de acuerdo con la invención, y

- la figura 4 muestra una realización adicional de un cable unipolar de acuerdo con la invención.

ES 2 311 515 T3

En lo sucesivo a la presente descripción, la expresión “material polimérico expandido” significa un material polimérico con un determinado porcentaje de espacio “libre” dentro del material, es decir un espacio ocupado por el material polimérico, sino más bien por gas o por aire.

- 5 En general, este porcentaje espacio libre en un polímero expandido se expresa mediante el “grado de expansión” (G), como se define a continuación:

$$G = (d_o/d_e - 1) * 100$$

10 en donde d_o indica la densidad del polímero no expandido y d_e indica la densidad aparente medida para el polímero expandido.

15 El revestimiento polimérico expandido con propiedades retardantes de la llama de acuerdo con la presente invención se obtiene a partir de un polímero expandible opcionalmente sometido a reticulación, después a expansión, como se indica con mayor detalle a continuación en la presente descripción.

El que polímero expandible puede ser seleccionado a partir del grupo que comprende: poliolefinas, copolímeros de varias olefinas, copolímeros olefina/éster insaturado poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, resinas fenólicas, resinas uréicas, y mezcla de las mismas ejemplos de polímeros adecuados son: polietileno (PE), en particular PE de baja densidad (LDPE), PE de densidad media (MDPE), PE de densidad alta (HDPE) y PE lineal de baja densidad (LLDPE); polipropileno (PP); copolímeros elastoméricos etileno/propileno (EPM) o terpolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM); caucho natural; caucho butil; copolímeros etileno/vinil éster, por ejemplo etileno/vinil acetato (EVA); copolímeros etileno/acrilato, en particular etileno/metil acrilato (EMA), etileno/etil acrilato (EEA), etileno/butil acrilato (EBA); copolímeros termoplásticos etileno/ α -olefina; poliestireno; resinas acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); polímeros halogenados, en particular polivinil cloruro (PVC); poliuretano (PUR); poliamidas; poliésteres aromáticos, tales como polietileno tereftalato (PET) o polibutileno tereftalato (PBT); y copolímeros o mezclas mecánicas de los mismos.

30 Preferentemente, el material polimérico es un polímero poliolfénico o un copolímero basado en etileno y/o propileno, y en particular elegido a partir de:

35 (a) copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado, por ejemplo vinil acetato o butil acetato, en el cual la cantidad de éster insaturado está generalmente entre 5% y 80% en peso, preferentemente entre 10% y 50% en peso;

40 (b) copolímeros elastoméricos de etileno con al menos una C_3 - C_{12} α -olefina, y opcionalmente un dieno, preferentemente copolímeros etileno/propileno (EPR) o copolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM), que preferentemente tienen la siguiente composición: 35 mol% - 90 mol% de etileno, 10 mol% - 65 mol% de α -olefina, 0 mol% - 10 mol% de dieno (por ejemplo 1,4-hexadieno o 5-etildieno-2-norborneno);

45 (c) copolímeros de etileno con al menos una C_4 - C_{12} α -olefina, preferentemente 1-hexeno, 1-octeno y similares y opcionalmente un dieno, que generalmente tiene una densidad de entre 0,86 g/cm³ y 0,90 g/cm³ y la siguiente composición:

75 mol% - 97 mol% de etileno, 3 mol% - 25 mol% de α - olefina, 0 mol% - 5 mol% de dieno;

50 (d) propileno modificado con copolímeros etileno/ C_3 - C_{12} α -olefina, en los cuales la relación entre el propileno y el copolímero etileno/ C_3 - C_{12} α -olefina se encuentra entre 90/10 y 30/70, preferentemente entre 50/50 y 30/70.

55 Por ejemplo, productos que caen dentro la clase (a) sólo productos comerciales Elvax[®] (Du Pont), Levapren[®] (Bayer) y Lotryl[®] (Elf-Atochem), aquellos que caen dentro de la clase (b) son los productos Dutral[®] (Enichem) y Nordel[®] (Dow-Du Pont) y aquello que caen dentro de la clase (c) son los productos Engage[®] (Dow-Du Pont) y Exact[®] (Exxon), mientras que el polipropileno modificado con copolímeros etileno/ α -olefina puede ser encontrado en el mercado bajo los nombres comerciales de Moplen[®] o Hifax[®] (Montell), o Fina-Pro[®] (Fina), y similares.

60 Los productos de clase (d) que son particularmente preferidos son elastómeros termoplásticos que comprenden una matriz continua de polímero termoplástico, por ejemplo polipropileno, y pequeñas partículas (generalmente con un diámetro de aproximadamente 1menos 0 μ m) del polímero elastomérico vulcanizado, por ejemplo EPR o EPDM reticulado, disperso en la matriz termoplástica. El polímero elastomérico puede ser incorporado en la matriz termoplástica en forma no vulcanizada y luego reticulado de forma dinámica durante el procedimiento por medio de la adición de una cantidad adecuada de un agente reticulante. Alternativamente, el polímero elastomérico puede ser vulcanizado separadamente y luego dispersado en la matriz termoplástica en forma de pequeñas partículas. Los elastómeros 65 termoplásticos de este tipo son descritos, por ejemplo, en los documentos US-4 104 210 y EP-324 430.

De los materiales poliméricos, se ha dado particular preferencia al polipropileno con alta resistencia mecánica en el estado fundido (polipropileno de alta resistencia fundida), como se describe, por ejemplo, en la patente US 4 915

ES 2 311 515 T3

198, que se encuentra comercialmente disponible bajo la marca comercial Profax® (Montell S.p.A.). Dicho documento explica un procedimiento para producir dicho polipropileno a través de una etapa de irradiación de un polipropileno lineal, llevada a cabo utilizando radiación ionizante de alta energía durante un período de tiempo que es suficiente para resultar en la formación de una gran cantidad de ramificaciones largas de la cadena, estando previsto por otra parte un tratamiento adecuado al final de dicha etapa para desactivar esencialmente todos los radicales libres presentes en el material irradiado.

Aún más preferentemente, entre el material polimérico se da particular preferencia a una composición polimérica que comprende el polipropileno altamente ramificado antes mencionado, en una cantidad generalmente de entre 30% y 70% en peso, mezclado con un elastómero termoplástico del tipo perteneciente a la clase (d) anterior, en una cantidad generalmente de entre 30% y 70% en peso, estando dichos porcentajes expresados con relación al peso total de la composición polimérica. Esta composición polimérica es particularmente ventajosa debido a que el agente ignífugo puede ser fácil y eficientemente incorporado en dicha composición, la cual una vez que dicho agente se ha añadido, no presenta problemas durante el proceso de expansión previsto para la formación del revestimiento retardante de llama de la presente invención. El uso de este revestimiento polimérico por otra parte hace posible preparar un revestimiento retardante de la llama continuó y uniforme a lo largo de la longitud del cable.

De acuerdo con la invención, la composición polimérica expandida incorpora un agente ignífugo como se definió con anterioridad en la presente descripción. Entre los compuestos que contienen fósforo que constituyen dicho agente ignífugo que pueden ser mencionados están, por ejemplo, fósforo o ácido fosfórico (fosfitos, fosfatos o polifosfatos), ésteres orgánicos o poliésteres de ácido fosfórico (mono-, di- o tri-alquil o -aril fosfatos o polifosfatos), fosfitos (mono-, di- o tri-alquil o -aril fosfitos), fosfonatos o polifosfonatos (mono- o di-alquil o -aril fosfonatos o polifosfonatos) en los cuales los grupos alquilo son preferentemente grupos (C₂-C₁₂)alquil mientras que los grupos aril son preferentemente fenil, fenil mono-, di- o trisustituido, en el cual en sus oyentes se elige, independientemente, a partir de (C₁-C₄) alquil e hidroxil.

En general, debido a que el uso de aditivos en forma de sales solubles en agua puede resultar en variaciones no deseadas en la capacidad de aislamiento eléctrico de la capa aislante, donde este presente, se prefiere evitar el uso de aditivos que contienen fósforo en forma de sales solubles en agua.

En particular, se prefiere utilizar compuestos organofosforados que tienen propiedades plastificantes, tales como, por ejemplo, los ester de ácido fosfórico antes mencionados; entre los mismos, los ester preferidos son dialquil, diaril, alquilaril, trialquil, triaril, dialquilaril o alquildiaril fosfatos, en los cuales los grupos alquil son preferentemente grupos (C₂-C₁₂)alquil mientras que en los grupos aril son preferentemente fenil o fenil mono-, di- o trisustituidos, en los cuales el sustituyente se elige, independientemente, entre (C₁-C₄)alquil y hidroxilo; siendo particularmente preferidos fosfatos triaril o alquildiaril. Ejemplos de estos compuestos son isopropil difenil fosfato, t-butil difenil fosfato, 2-etilhexil difenil fosfato, isodecil difenil fosfato, trifenil fosfato, trixilil fosfato o tricresil fosfato. El trifenil fosfato es preferentemente utilizado.

Entre los compuestos que contienen nitrógeno, en caso de ser empleados, aquellos que pueden preferentemente ser usados son los capaces de otorgar el efecto sinérgico deseado con los compuestos que contienen fósforo descritos con anterioridad. Ejemplos de dichos compuestos son: sales inorgánicas, por ejemplo sales de amonio, o compuestos orgánicos y las sales orgánicas de los mismos, tales como guanidina, melamina y derivado de los mismos, por ejemplo melamina cianurato o guanidilurea, y sale de las mismas. También en el caso de compuestos que contienen nitrógeno, siempre que sea necesario revestir el conductor con un revestimiento que asegure una adecuada aislación eléctrica, es preferible evitar el uso de derivados que contienen nitrógeno en la forma de sales solubles en agua. En particular, se prefiere utilizar compuestos orgánicos simples con un alto contenido de nitrógeno, tales como, por ejemplo, melamina, guanidina, urea y derivado de los mismos (melamina cianurato o guanidilurea), siendo particularmente preferido el uso de melamina. Debido a los problemas de toxicidad que pueden producirse con los productos de la degradación de compuestos que contienen nitrógeno, es preferible que la cantidad de dichos compuestos deba ser mantenida en el nivel más bajo que sea compatible con el efecto sinérgico deseado.

El agente ignífugo de acuerdo con la presente invención también puede consistir en compuestos que contienen tanto fósforo como nitrógeno, tales como, por ejemplo: fosfatos, polifosfatos o pirofosfatos de amonio, de guanidina, de melamina o de piperacina, o los correspondientes fosfatos mezclados; así como fósforoaminas, fósforilamidas, amidofosfonatos y compuestos fosfonitrilos, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad en peso de agente ignífugo, con relación al peso total de la composición base, generalmente está entre el 1% y el 60%, preferentemente entre el 2% y el 50% y aún más preferentemente entre el 5% y el 30%.

Tal como se anticipó con anterioridad, de acuerdo con una realización adicional, además del agente ignífugo mencionado con anterioridad, el material polimérico expandido para realizar el revestimiento retardante de la llama de acuerdo con la presente invención también incorpora uno o más rellenos minerales de tipo conocido, siendo dichos rellenos ventajosamente de tipo retardante de la llama. Preferentemente, estos rellenos minerales acoplados con el agente ignífugo se introducen en una cantidad de lo más de 60 phr (partes en peso por 100 partes en peso de caucho) para no tener un efecto en detrimento del grado deseado de expansión. Preferentemente, dichos rellenos minerales consisten en hidróxido de magnesio y/o carbonato de calcio.

ES 2 311 515 T3

Un cable eléctrico (10) para transmisión de energía de voltaje medio de acuerdo con la técnica anterior se ilustra en sección transversal en la figura 1.

5 Este cable (10) es del tipo tripolar y comprende tres conductores (1), cada uno revestido con una capa (2) que funciona como un aislamiento eléctrico. Como se mencionó anteriormente, esta estructura semiacabada (1, 2) ha sido definida mediante el término “núcleo”.

10 Dicha capa aislante (2) puede consistir en una composición polimérica libre de halógeno, reticulada o no reticulada con propiedades aislantes eléctricas, que es conocido en la técnica, elegido, por ejemplo, a partir de: poliolefinas (homopolímeros o copolímeros de varias olefinas), copolímeros olefina etilénicamente insaturada/éster, poliésteres, poliéteres, copolímeros poliéter/poliéster, y mezcla de los mismos. Ejemplos de dichos polímeros son: polietileno (PE), en particular PE lineal de baja densidad (LLDPE); polipropileno (PP); copolímeros termoplásticos propileno/etileno; cauchos etileno/propileno (EPR) o cauchos etileno/propileno/dieno (EPDM); cauchos naturales; cauchos butil; copolímeros etileno/vinil acetato (EVA); copolímeros etileno/metil acrilato (EMA); copolímeros etileno/etil acrilato (EEA); 15 copolímeros etileno/butil acrilato (EBA); copolímeros etileno/ α -olefina, y similares.

20 Con referencia a la figura 1, los tres núcleos están cordados juntos y las áreas en forma de estrella así obtenidas entre dichos núcleos son rellenadas con una composición retardante de la llama de tipo conocido (que comprende generalmente una base polimérica a la cual se añade un relleno retardante de la llama de tipo mineral) para definir una capa de relleno (3) que tiene una estructura de sección transversal esencialmente circular.

25 En una posición radialmente externa a dicha capa de relleno (3) se coloca un blindaje metálico convencional (4) el cual, como se mencionó con anterioridad, puede consistir en cables de metal, por ejemplo cables de acero, una pantalla de metal en forma de un tubo continuo, hecho de aluminio, plomo o cobre, o una banda de metal en forma de un tubo y soldada o sellada con un adhesivo adecuado para asegurar la estanqueidad a las fugas. En general, dicho blindaje de metal (4) se obtiene mediante un aparato de blindaje con cables o bandas de tipo conocido.

30 Finalmente; dicho blindaje de metal (4) es revestido con una vaina polimérica exterior (5) producida a partir de una composición retardante de la llama de tipo conocido.

La figura 2 ilustra, en sección transversal, una primera realización de un cable eléctrico autoextinguible (20) de acuerdo con la presente invención, de tipo tripolar, para la transmisión de energía de baja tensión.

35 Para la simplicidad de la descripción, en las figuras adjuntas, los componentes similares o idénticos son etiquetados con los mismos signos de referencia.

40 En una forma similar a la representada en la figura 1 con referencia a un cable autoextinguible (10) de la técnica anterior, el cable (20) de la intención comprende tres conductores (1), cada uno revestido con un revestimiento aislante (2) para formar tres “núcleos” separados cordados juntos. Las áreas en forma de estrella obtenidas entre dichos núcleos son rellenadas con una composición retardante de la llama de tipo conocido para constituir una capa de relleno aislante (3), fuera del cual se coloca un revestimiento retardante de la llama hecho de material polimérico expandido (21) de acuerdo con la invención. Esto último es, a su vez, revestido con una vaina polimérica exterior (5) producida a partir de una composición retardante de la llama de tipo conocido que comprende una base polimérica y un relleno inorgánico retardante de la llama.

45 Los rellenos inorgánicos retardantes de la llama que pueden ser utilizados son hidróxidos, óxidos hidratados, sales o sales hidratadas de metales, en particular de calcio, aluminio o magnesio, tales como: hidróxidos de magnesio, trihidrato de aluminio, carbonato hidratado de magnesio, o mezclas de los mismos. El relleno retardante de la llama generalmente se usa en forma de partículas que son no tratadas o tratadas en superficie con ácido grasos saturados o 50 insaturados que contienen desde 8 a 24 átomos de carbono, o sales metálicas de los mismos, tales como, ejemplo: ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido láurico; estearato u oleato de magnesio o de zinc; y similares. Para incrementar la compatibilidad con la matriz polimérica, el relleno retardante de la llama también puede ser tratado en superficie con agentes de acoplamiento adecuados, por ejemplo silanos o titanatos orgánicos tales como 55 viniltriatoxisilano, viniltriacetilsilano, tetraisopropil titanato, tetra-n-butil titanato, y similares. La cantidad de relleno retardante de la llama para obtener un cable que es capaz de satisfacer las pruebas típicas de resistencia a la llama, por ejemplo la prueba según los estándares IEC 332 menos un y IEC 332.3 A, B, C. En general, esta cantidad se encuentra entre 10% y 90% en peso, preferentemente entre 30% y 80% en peso, en relación con el peso total de la composición retardante de la llama.

60 Además, como es conocido, son ejemplos de la base polimérica, con la cual dicho relleno retardante de la llama está acoplado: polietileno de baja densidad (LDPE) ($d = 0,910-0,926 \text{ g/cm}^3$); copolímeros de etileno con α -olefinas; polipropileno (PP); cauchos etileno/ α -olefinas, en particular cauchos etileno/propileno (EPR), cauchos etileno/propileno/dieno (EPDM); caucho natural; cauchos butil; y mezcla de los mismos. Son particularmente preferidos los copolímeros que pueden ser obtenidos mediante copolimerización de etileno con al menos un α -olefina conteniendo desde 3 hasta 12 átomos de carbono, y opcionalmente con un dieno, en presencia de un catalizador “de sitio 65 único”, en particular un catalizador metalloceno o un catalizador de geometría forzada.

ES 2 311 515 T3

Con el propósito de promover la compatibilidad entre el relleno retardante de la chamba y la matriz polimérica, como es sabido, puede añadirse al compuesto un agente de acoplamiento capaz de incrementar la interacción entre los grupos activos del relleno retardante de la llama y las cadenas poliméricas. Este agente de acoplamiento puede elegirse a partir de aquellos conocidos en la técnica anterior, por ejemplo: compuestos silanos que están saturados o que contienen al menos una insaturación etilénica; epóxidos que contienen una insaturación etilénica porque, ácidos monocarboxílicos o, preferentemente, dicarboxílicos que contienen al menos una insaturación etilénica, o derivado del mismo, en particular anhídridos o ésteres, por ejemplo anhídrido maleico.

La cantidad de agente de acoplamiento a añadir al compuesto puede variar principalmente como una función del tipo de agente de acoplamiento utilizado y de la cantidad de relleno retardante de la llama añadido, y generalmente se encuentra entre 0,01% y 5%, preferentemente entre 0,05% y 2%, en peso relativo al peso total de la mezcla de base polimérica.

Otros componentes convencionales, tales como antioxidantes, coadyuvantes del proceso, lubricantes, pigmentos, otros rellenos y similares, pueden ser añadidos a las composiciones retardantes enlazadas antes mencionadas (base polimérica + relleno retardante de la llama). Los antioxidantes convencionales que son adecuados para este propósito son, por ejemplo: trimetildihidroquinolina polimerizada, 4,4'-tiobis (3-metil-6-tert-butil)fenol; pentaeritritil tetra [3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato], 2,2'-tiodietilenebis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato], y similares, o mezclas de los mismos.

La figura 3 ilustra, en sección transversal, una segunda realización de un cable eléctrico autoextinguible (30) según la presente invención, en el cual el revestimiento retardante de la llama hecho de material expandido (31) representa la capa radialmente más externa de dicho cable (30). En contraste con el cable (20) mostrado en la figura 2, el cable (30) de esta segunda realización no está provisto de una vaina polimérica exterior (5), y, en virtud de sus propiedades retardantes de llama y de resistencia mecánica, el revestimiento retardante de la llama (31) representa la interfaz entre este cable (30) y el ambiente externo que lo rodea.

Finalmente, la figura 4 ilustra, en sección transversal, una realización adicional de un cable eléctrico autoextinguible (40) de acuerdo con la presente invención, de tipo unipolar, por ejemplo un cable de telecomunicación o un cable de transmisión de datos. Este cable (40) consiste en un único conductor (1), fuera del cual se ubica un revestimiento polimérico expandido retardante de la llama (41) de acuerdo con la invención. De acuerdo con esta realización, el cable autoextinguible (40) no tiene una capa aislante entre el conductor (1) y el revestimiento retardante de la llama realizado de material polimérico expandido (41), y de esta forma, de una manera similar a la ilustrada en la figura 3, no está provisto de una vaina protectora exterior (5). De esta forma, el revestimiento retardante de la llama (41) proporciona, además de la acción retardante de la llama deseada, tanto la función de aislamiento eléctrico como la función de protección contra el exterior, en particular con respecto a impactos accidentales.

En una realización que no se ha ilustrado, dicho revestimiento retardante de la llama (11) puede estar revestido externamente con una vaina protectora que tiene una formulación retardante de la llama del tipo conocido.

Las figuras mencionadas con anterioridad sólo muestran algunas de las posibles realizaciones de cables en los cuales la presente invención puede utilizarse ventajosamente.

Está claro que modificaciones adecuadas pueden realizarse a las realizaciones mencionadas con anterioridad, aunque esto no implica ninguna limitación a la aplicación de la presente invención. Por ejemplo, pueden considerarse núcleos con sección transversal sectorial, de forma tal que cuando éstos núcleos se combinan con todos se forma un cable con una sección transversal aproximadamente circular, si la necesidad de proporcionar una capa de relleno (3); el revestimiento retardante de la llama de acuerdo con la intención se extruye a continuación directamente sobre éstos núcleos conminados puntos como se indicó con anterioridad, seguido por la extrusión de la vaina polimérica exterior (5).

Aproximaciones adicionales son conocidas para aquellos entendidos en la técnica, que son capaces de evaluar la solución más conveniente como una función, por ejemplo, de los costes, donde el cable colocado (aéreo, insertado en tuberías, enterrado directamente en el terreno, dentro de construcciones, bajo el mar, etc.) y de la temperatura de trabajo verificable (temperaturas máxima y mínima, cambios de la temperatura ambiente).

En lo que se refiere a los procesos de producción de un cable de acuerdo con la presente invención, las etapas principales que caracterizan dicho proceso cuando debe prepararse un cable unipolar a la continuación. Cuando se desea producir un cable multipolar, por ejemplo de tipo tripolar, el proceso descrito para un cable unipolar puede ser adecuadamente modificado sobre la base de los indicadores dados y del conocimiento técnico de la persona entendida en la técnica.

La capa aislante (2), preferentemente obtenida a partir de una poliolefina elegida a partir de aquellas mencionadas con anterioridad, en particular polietileno, polipropileno, copolímeros etileno/propileno y similares, se aplica mediante extrusión sobre un elemento conductor (1) desenrollado a partir de una bobina adecuada. Al final de la etapa de extrusión, el material es preferentemente reticulado acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo utilizando peróxido o vía silanos.

ES 2 311 515 T3

De acuerdo con la presente invención, se prepara entonces el revestimiento retardante de la llama hecho de material polimérico expandido. Dicho material polimérico es premezclado con el agente ignífugo, y con aditivos opcionales (por ejemplo antioxidantes y coadyuvantes para el procesamiento del material polimérico), de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, la mezcla se puede llevar a cabo en un mezclador interno del tipo con rotores tangenciales (mezclador Banbury) o con rotores interpenetrantes, o alternativamente en mezcladores continuos tales como hechos del tipo Ko-kneader (mezclador Buss) o del tipo con sinfines dobles co-rotativos o contra rotativos.

Por lo tanto, una vez que la mezcla sea llevada a cabo, se realiza la operación de extrusión del revestimiento retardante de la llama directamente sobre la capa aislante (2) mencionada con anterioridad, y le tapa de la expansión de material polimérico se lleva a cabo durante dicha operación de extrusión. Esta expansión puede tener lugar ya sea químicamente, mediante la adición de un agente de expansión adecuado, es decir una gente capaz de generar un gas bajo determinadas condiciones de presión y temperatura, o físicamente, mediante la inyección de un gas a alta presión directamente dentro del cilindro extrusor. Ejemplos de agentes de expansión adecuados son: azodicarbamida, para-toluenesulfonil hidrazida, mezclas de ácidos orgánicos (por ejemplo ácido cítrico) con carbonatos y/o bicarbonatos (por ejemplo bicarbonato de sodio), y similares. Ejemplos de gases que pueden ser inyectados a alta presión dentro del cilindro extrusor son: nitrógeno, dióxido de carbono, aire, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, por ejemplo propano o butano, hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloruro de metileno, triclorofluorometano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, y similares, o mezclas de los mismos.

Preferentemente, la abertura de la cabeza del extrusor tiene un diámetro que es menor que diámetro final del cable provisto del revestimiento retardante de la llama deseado, de forma tal que la expansión del polímero fuera del extrusor resulta en que se alcanza el diámetro deseado.

Se ha observado que, bajo condiciones equivalentes de extrusión (tales como velocidad de rotación del sinfín, velocidad de la línea de extrusión, diámetro de la cabeza del extrusor), una de las variables del proceso que tiene la mayor influencia sobre el grado de expansión es la temperatura de extrusión. En general, es difícil obtener el suficiente grado de expansión para temperaturas de extrusión por debajo de 130°C; la temperatura de extrusión es preferentemente al menos 140°C, en particular aproximadamente 180°C. Normalmente, incrementar la temperatura de extrusión resulta en un grado mayor de expansión.

Además, es posible controlar el grado de expansión del polímero hasta un cierto punto mediante la modificación de la tasa de enfriamiento. Específicamente, frenando o acelerando apropiadamente el enfriamiento del polímero que forma el revestimiento expandido en la salida del extrusor, el grado de expansión de dicho material polimérico puede ser incrementado o disminuido.

De acuerdo con la presente invención, el grado de expansión puede oscilar desde el 5% hasta el 500%, preferentemente desde el 10% hasta el 200%, y aún más preferentemente desde el 20% hasta el 150%.

El material polimérico expandido puede ser reticulado o no reticulado. El reticulado se lleva a cabo, después de la etapa de extrusión y expansión, de acuerdo con técnicas conocidas, en particular mediante el calentamiento en presencia de un iniciador radical, por ejemplo un peróxido orgánico tal como dicumil peróxido, opcionalmente en la presencia de un co-agente de reticulación tal como, por ejemplo, 1,2-polibutadieno, triallil cianurato o triallil isocianurato.

Típicamente, para un cable eléctrico de transmisión o distribución de energía de baja tensión, el grosor del revestimiento retardante de la llama de acuerdo con la presente invención está preferentemente entre 0,5 mm y 6 mm, más preferentemente entre 1 mm y 4 mm.

Tal como se indicó, el procedimiento de producción de escrito con anterioridad considera diversas etapas sucesivas de extrusión. Ventajosamente, este procedimiento puede llevarse a cabo en un único paso, por ejemplo mediante la técnica de "tándem", en la cual se utilizan tres extrusores separados dispuestos en serie. Preferentemente, dicho proceso se lleva a cabo mediante coextrusión utilizando sólo una cabeza de extrusión.

Se darán ahora algunos ejemplos ilustrativos para describir la invención con mayor detalle.

Ejemplo 1

Se preparó un compuesto capaz de producir un revestimiento retardante de la llama de acuerdo con la presente invención, es decir una capa de material polimérico expandido que incorpora dentro de sí un agente ignífugo como se definió con anterioridad. La composición de dicho compuesto se brinda en la tabla 1 (expresado en partes en peso por 100 partes en peso de polímero base, es decir en phr).

Los componentes del compuesto se mezclaron en un mezclador cerrado Werner (volumen de trabajo 6 l), mientras se cargaban simultáneamente el 1° polímero base y el agente ignífugo (usualmente, como se indicó previamente, también se añadieron otros aditivos tales como antioxidantes y coadyuvantes para el procesamiento de las poliolefinas); se llevó a cabo el mezclado durante aproximadamente 5 minutos. Al final de esta operación, el compuesto, descargado

ES 2 311 515 T3

a una temperatura de aproximadamente 210°C - 220°C, se mezcló adicionalmente entonces en un mezclador abierto. Las bandas de compuesto obtenidas a continuación de dichos mezclador abierto fueron finalmente sometidas a una operación de granulado.

5

TABLA 1

10

HIGRAN SD 817®	100
SPINFLAM MF 83®	25

15

HIGRAN SD 817® (Montell): polipropileno de alta resistencia a la fusión;

SPINFLAM MF 83® (Montell): pirofosfato mezclado de melamina y piperazina, que contiene 22% en peso de nitrógeno y 19% en peso de fósforo.

20 Ejemplo 2

Se preparó un cable de baja tensión de acuerdo con un esquema de construcción similar al dado en la figura 2, siendo la única diferencia que el cable preparado fue de tipo bipolar (más que de tipo tripolar como el ilustrado en dicha figura 2).

25

Cada uno de los dos núcleos procesados por dicho cable consistía en un conductor de cobre (de sección transversal igual a 2,5 mm²) revestido en la línea de extrusión con una capa aislante de 0,7 mm de grosor de base polietileno silano reticulado.

30

Una capa de relleno que tiene una composición retardante de la llama de tipo conocido se depositó, mediante extrusión, sobre dichos núcleos (teniendo cada uno un diámetro exterior de aproximadamente 3,3 mm). Más específicamente, se utilizaron en este ejemplo la composición retardante de la llama que comprendía Engage 8452® (copolímero etileno/octeno a partir de catálisis metaloseno), Hydrofy G5® (hidróxido de magnesio natural) y estearato de zinc. El grosor de dicha capa de relleno fue igual a aproximadamente 0,6 mm en la porción radialmente externa a dichos núcleos, es decir sobre las regiones extradós de esos núcleos. Un extrusor de sinfín único Bandera de 80 mm en configuración 25 D SE utilizó para depositar la capa de relleno.

35

En una etapa sucesiva, un revestimiento retardante de la llama que tiene la composición dada en la tabla 1 del ejemplo 1 se depositó sobre la capa de relleno así obtenida. Dicha capa de revestimiento tenía un grosor igual a 1 mm, y la extrusión se llevó a cabo utilizando el mismo extrusor mencionado con anterioridad.

40

La expansión del revestimiento retardante de la llama se obtuvo químicamente, mediante la adición dentro de una tolva del 2% en peso (relativo al peso total) del agente de expansión Hydrocerol® CF 70 (ácido carboxílico/bicarbonato de sodio), producido por Boehringer Ingelheim.

45

El material constituyente del revestimiento retardante de la llama tuvo una densidad final igual a 0,55 kg/dm³ y un grado de expansión de aproximadamente 80%.

50

En una etapa sucesiva, una vaina protectora exterior que tenía una composición retardante de la llama de tipo conocido se depositó sobre el revestimiento retardante de la llama. Más específicamente, se utilizó una composición retardante de la llama que comprendía Engage 8003® (copolímero etileno/octeno a partir de catálisis metaloceno), Hydrofy GS 2.5® (hidróxido de magnesio natural) y ácido esteárico. El grosor de dicha vaina fue igual a aproximadamente 1,4 mm y, también en este caso, la extrusión se llevó a cabo utilizando el mismo extrusor mencionado con anterioridad. Las tablas 2 y 3 dan el perfil de temperatura y los parámetros operativos del extrusor utilizado para obtener la capa de relleno, el revestimiento retardante de la llama y la vaina exterior, respectivamente.

55

El cable se enfrió entonces en agua y se enrolló sobre una bobina.

60

65

ES 2 311 515 T3

TABLA 2

Zona Extrusor	Extrusor para la capa de relleno (°C)	Extrusor para el revestimiento retardante de llama (°C)	Extrusor para la vaina exterior (°C)
Zona 1	80	180	150
Zona 2	100	185	160
Zona 3	110	190	165
Zona 4	110	195	170
Zona 5	110	200	180
Borde/cabezal del extrusor	110	210	190
Cabezal	110	210	190

TABLA 3

Parámetro	Extrusor de la capa de relleno	Extrusor del revestimiento retardante de la llama	Extrusor de la vaina exterior
Diámetro del molde positivo	7,0 mm	8,0 mm	10,2 mm
Diámetro del molde negativo	7,8 mm	8,8 mm	12,0 mm
Diámetro del cable en el final de la etapa	7,5 mm	9,7 mm	12,5 mm
Presión del extrusor	150 bar	80 bar	175 bar
Velocidad del tornillo del extrusor	2 revoluciones/min	1 revolución/min	2,7 revoluciones/min
Velocidad de la línea del extrusor	3 m/min	4 m/min	2,5 m/min

ES 2 311 515 T3

Prueba de resistencia a la llama

El cable autoextinguible del ejemplo 2 se sometió a la prueba de resistencia a la llama de acuerdo con el estándar IEC 332/3C (segunda edición, 1992-03) y satisfizo la prueba antes mencionada demostrando que tenía las propiedades retardantes de la llama requeridas.

Pruebas llevadas a cabo sobre humos

Una pluralidad de análisis fueron también llevados a cabo sobre los humos desarrollados en la combustión de un cable autoextinguible del ejemplo 2. Estos análisis se realizaron para evaluar el riesgo (ver, por ejemplo, el índice de toxicidad) de un cable especialmente en el caso de un incendio que se desarrolle en un ambiente cerrado o subterráneo, como se mencionó previamente. Los resultados de las pruebas se dan en la tabla 4 y muestran que el cable de acuerdo con la invención satisface los estándares en vigor.

TABLA 4

Índice de toxicidad de los humos (CEI 20-37/7) (Valor máximo permitido: 2)	1,4 (promedio ponderado)
pH de los humos (CEI 20-37/3) (Valor mínimo permitido: 4,3)	5,6 (promedio logarítmico ponderado)
Conductividad de los humos (CEI 20-37/3) (Valor máximo permitido: 100µS/cm)	15 µS/cm (promedio ponderado)
Opacidad de los humos (CEI 20-37/4) (Transmitancia mínima permitido)	93%

Prueba de resistencia al impacto

Para evaluar la resistencia al impacto en una muestra de cables de acuerdo con la invención, se llevaron a cabo pruebas de impacto seguidas por la evaluación del daño. Esta evaluación se llevó a cabo mediante una inspección visual del cable en el punto de impacto.

Esta prueba de impacto se llevó a cabo mediante la imposición de una energía de impacto de aproximadamente 9,3 Julios (J) sobre el cable dejando caer, desde una altura de 35 mm, una cuña de impacto de 27 kg cuyo extremo en forma de V tenía una forma levemente redondeada (radio de curvatura igual a 1 mm). Para los propósitos de la presente invención, la evaluación de la resistencia al impacto se llevó a cabo en un único impacto.

Al final de la prueba, la vaina polimérica exterior, el revestimiento retardante de la llama de la invención y la capa de relleno se retiraron de la zona del impacto para evaluar la deformación residual del aislante, que atestiguó el hecho de que el revestimiento retardante de la llama hecho de material polimérico expandido según la invención absorbía el impacto en una forma excelente.

Ejemplo 3

(Comparativa)

Se preparó un cable autoextinguible similar al del ejemplo 2, pero que carecía de revestimiento retardante de la llama según la invención.

Se llevó entonces a cabo una prueba de resistencia al impacto tal como se describió con anterioridad sobre este tipo de cable. Mediante inspección visual de la muestra, al final de dicha prueba, se encontró que el revestimiento aislante del cable estaba apreciablemente dañado.

ES 2 311 515 T3

Este ejemplo comparativo demuestra por lo tanto que el uso del revestimiento retardante de la llama realizado de material polimérico expandido según la invención (ejemplo 2) contribuye a incrementar sustancialmente la resistencia al impacto del cable autoextinguible. Dicho revestimiento retardante de la llama es por lo tanto particularmente ventajoso para cables autoextinguibles de tipo no blindado.

5

Ejemplo 4

Un cable de baja tensión de tipo cuadripolar se preparó mediante un procedimiento de producción similar al descrito en el ejemplo 2.

Cada uno de los cuatro núcleos poseídos por dicho cable consistían en un conductor de cobre (de una sección transversal igual a 120 mm²) revestido de una línea de extrusión con una capa aislante de 1,2 mm de grosor con base polietileno silano reticulado.

15

Una capa de relleno con una composición retardante de la llama similar a la del ejemplo 2 y un grosor igual a 1,4 mm se depositó, mediante extrusión, sobre dichos núcleos.

En una etapa sucesiva, un revestimiento retardante de la llama que tiene la composición dada en la tabla 1 y un grosor igual al revestimiento retardante de la llama se obtuvo mediante la adición en una tolva de 2% en peso (respecto al peso total) del agente de expansión Hydrocerol[®] CF70 y produciendo 1° de expansión igual a aproximadamente 60%.

En una extrusión posterior, se depositó una vaina protectora exterior que tenía una composición retardante de la llama igual a la descrita en el ejemplo 2 y un grosor igual a aproximadamente 2,5 mm sobre el revestimiento retardante de la llama así obtenido.

El cable se enfrió entonces en agua y se enrolló sobre una bobina.

30

Prueba de resistencia a la llama

En una forma similar a la del ejemplo 2, el cable autoextinguible se sometió a la prueba de resistencia a la llama según el estándar IEC 332/3C, y satisfizo la prueba.

35

Prueba de resistencia al impacto

Para evaluar la resistencia al impacto sobre una muestra de cable según la invención, se llevaron a cabo pruebas de impacto de acuerdo con la metodología descrita en el ejemplo 2. Esta prueba de impacto se llevó a cabo mediante la imposición sobre el cable de tres valores diferentes de energía de impacto, que se incrementaban gradualmente, obtenidos parcialmente mediante la variación del peso de la cuña de impacto y parcialmente mediante la variación de la altura de caída de esta cuña. Los resultados de esta prueba, dados en la tabla 5, fueron nuevamente obtenidos llevando a cabo una inspección visual, y demostraron que el cable autoextinguible de la invención es capaz de soportar energías de impacto aún de alto valor con daño mínimo a la capa aislante.

45

Ejemplo 5

(Comparativa)

Se preparó un cable autoextinguible similar al del ejemplo 4, pero carente del revestimiento retardante de la llama según la invención.

Más específicamente, a la luz de los resultados negativos obtenidos con referencia al cable no blindado y también no provisto del revestimiento retardante de la llama de la invención (ver la prueba de impacto del ejemplo 3), para asegurar una mayor protección mecánica, se dio al cable del ejemplo 4 un blindaje metálico igual a 2,5 mm de grosor. Dicho blindaje se obtuvo mediante el engrosado helicoidal de cables de acero juntos de 2,5 mm de diámetro.

Por debajo de dicho blindaje, en una forma similar a la del cable del ejemplo 3, se dio a este cable una capa de relleno de 1,4 mm de grosor, mientras que se proveyó de una vaina polimérica exterior igual a 2,3 mm de grosor en una posición radialmente exterior a dicho blindaje.

Prueba de resistencia al impacto

65

El cable del ejemplo 5 se sometió a las mismas pruebas de impacto que el cable del ejemplo 4 mediante la utilización de los mismos valores de energía en ambos casos.

ES 2 311 515 T3

Los resultados de esta prueba, dados en la tabla 5 y comparados con aquellos obtenidos a partir de las pruebas de impacto sobre el cable del ejemplo 4 de acuerdo con la presente invención, demostraron que, para una energía de impacto equivalente aplicada, el cable autoextinguible según la invención es de alta resistencia mecánica. Más específicamente, esta resistencia mecánica se encuentra que es aún más alta que la del cable provisto de blindaje metálico.

TABLA 5

Energía de impacto aplicada	Cable del Ejemplo 4 (invención)	Cable del Ejemplo 5 (comparativa)
72 J (peso de la cuña: 27 kg) (altura de caída: 26,6 cm)	Sin daño	Sin daño
108 J (peso de la cuña: 54 kg) (altura de caída: 20 cm)	Daño mínimo	Daño claro
125 J (peso de la cuña: 54 kg) (altura de caída: 23 cm)	Daño mínimo	Daño extensivo

La invención presenta una pluralidad de importantes ventajas sobre la técnica anterior.

En primer lugar, mediante la comparación de los procedimientos para producir el cable de la invención con el procedimiento para producir un cable autoextinguible blindado de la técnica anterior, el primero es, como ya se ha sugerido, considerablemente más simple que el segundo, especialmente cuando el cable de la invención se produce mediante coextrusión. La razón de esto es que, debido a que el cable de la invención no requiere un revestimiento protector blindado, siendo este reemplazado, como se mencionó, por el revestimiento retardante de la llama hecho de material polimérico expandido, la etapa adicional independiente requerida para la producción del blindaje antes mencionado no es necesaria. Específicamente, esta etapa introduce una discontinuidad en el procedimiento de producción, ocasionando necesariamente esta forma mayores inversiones en términos de ingeniería de planta, mayores costes de mantenimiento, mayor complejidad de las logísticas de planta, así como una considerable reducción en la eficiencia de producción de este procedimiento. Esto no se encuentra, sin embargo, en el procedimiento según la invención, que permite la producción continua de un cable autoextinguible mediante diversas etapas sucesivas de extrusión o, preferentemente, a través de una única etapa de coextrusión ventajosamente llevada a cabo sobre la línea de producción, sin que señalen etapas adicionales. Esto por lo tanto significa que es posible proporcionar un procedimiento de tipo continuo con ventajas apreciables tanto en términos de costes de planta y en términos de mayor eficiencia de producción en virtud de la mayor simplicidad del procedimiento y del ahorro en tiempo y recursos, en comparación con los procesos de la técnica anterior. Además, el cable autoextinguible según la presente invención es ventajosamente más ligero que el cable brindado de la técnica anterior y el revestimiento expandido retardante de la llama tiene propiedades de rendimiento mecánico (especialmente en lo que se refiere a la resistencia impacto) que son mejores que aquellas de un cable conocido y tiene un revestimiento retardante de la llama convencional. Además, el solicitante ha encontrado que, en ciertos tipos de cable, el cable según la invención tiene una resistencia al impacto que es aún mayor que aquella de un cable similar provisto de un blindaje metálico protector.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante se proporciona únicamente para ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto el máximo cuidado en su realización, no se pueden excluir errores y omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad en este respecto.

ES 2 311 515 T3

Documentos de patente citados en la descripción

• US4145404A [0008]

5 • US4673620A [0008]

• EP328051A [0008]

• EP530940A [0008]

10 • WO9905688A [0008]

• EP831120A [0013]

15 • US5153381A [0015]

• WO9852197A [0016] [0022]

• US4104210A [0050]

20 • EP324430A [0050]

• US4915198A [0051]

25 **Literatura citada en la descripción que no son patentes**

• J.S. **DICK**. Compounding Materials for the Polymer Industries Noyes publ. 1987000063-144 [0011]

• J.W. **LYONS** The chemistry and uses of Fire Retardants Wiley-Interscience 19700000 [0012]

30 • J.W. **LYONS** The chemistry and uses of Fire Retardants Wiley-Interscience 1970000020- [0013]

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 311 515 T3

REIVINDICACIONES

1. Cable autoextinguible (20, 30, 40) que comprende al menos un conductor (1) y al menos un revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) en una posición radialmente externa a dicho al menos un conductor (1), **caracterizado** por el hecho de que dicho al menos un revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) comprende un material polimérico expandido que incorpora al menos un agente ignífugo.
2. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho cable (20, 30, 40) comprende una vaina polimérica (5) en una posición radialmente externa a dicho al menos un revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41).
3. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho agente ignífugo comprende al menos un compuesto que contiene fósforo.
4. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 3, **caracterizado** por el hecho de que dicho al menos un compuesto que contiene fósforo se elige a partir del grupo: sales ácidas de fósforo, sales ácidas fosfóricas, ésteres orgánicos de ácido fosfórico, poliésteres orgánicos de ácido fosfórico, o mezclas de los mismos.
5. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho agente ignífugo comprende al menos un compuesto que contiene nitrógeno.
6. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 5, **caracterizado** por el hecho de que dicho al menos un compuesto que contiene nitrógeno se elige a partir del grupo: sales de amonio, melamina, guanidina, melamina cianurato, guanidilurea, urea o mezclas de las mismas.
7. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho agente ignífugo comprende compuestos que contienen ambos fósforo y nitrógeno.
8. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que dichos compuestos son elegidos a partir de: fosfatos, polifosfatos o pirofosfatos de amonio, de guanidina, de melamina o de piperazina; compuestos fosforamidas, fosforilamidas, amidofosfonatos, fosfonitrilos, o mezclas de los mismos.
9. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que dicho material polimérico es un polímero poliolefínico o un copolímero basado en etileno y/o propileno.
10. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 9, **caracterizado** por el hecho de que dicho material polimérico se elige a partir de:
- a) copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado, en el cual la cantidad de éste insaturado está entre 5% y 80% en peso, preferentemente entre 10% y 50% en peso;
 - b) copolímeros elastoméricos de etileno con al menos una C₃-C₁₂ α -olefina, y opcionalmente un dieno, teniendo la siguiente composición: 35 mol%-90 mol% de etileno, 10 mol%-65 mol% de α -olefina, 0 mol%-10 mol% de dieno;
 - c) copolímeros de etileno con al menos una C₄-C₁₂ α -olefina, y opcionalmente un dieno, generalmente teniendo una densidad de entre 0,86 y 0,90 g/cm³;
 - d) polipropileno modificado con copolímeros etileno/C₃-C₁₂ α -olefina, en los cuales la relación de peso entre el propileno y el copolímero etileno/C₃-C₁₂ α -olefina está entre 90/10 y 30/70, preferentemente entre 50/50 y 30/70.
11. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el grado de expansión de dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) está entre el 5% y 500%.
12. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 11, **caracterizado** por el hecho de que dicho grado de expansión está entre 10% y 200%.
13. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 12, **caracterizado** por el hecho de que dicho grado de expansión está entre 20% y 150%.
14. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que el grosor de dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) está entre 0,5 mm y 6 mm.
15. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 14, **caracterizado** por el hecho de que dicho grosor está entre 1 mm y 4 mm.
16. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 12, **caracterizado** por el hecho de que la cantidad de dicho agente ignífugo está entre 1% y 60% en peso respecto al peso total de la composición base.

ES 2 311 515 T3

17. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 16, **caracterizado** por el hecho de que dicha cantidad está entre 2% y 50% en peso.

5 18. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 17, **caracterizado** por el hecho de que dicha cantidad está entre 5% y 30% en peso.

19. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 12, **caracterizado** por el hecho de que dicho material polimérico expandido incorpora al menos un relleno mineral.

10 20. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 19, **caracterizado** por el hecho de que la cantidad de dicho relleno mineral es no mayor al 60 phr.

15 21. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 19, **caracterizado** por el hecho de que dicho relleno mineral es un relleno retardante de la llama.

20 22. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 21, **caracterizado** por el hecho de que dicho relleno retardante de la llama se elige a partir del grupo: hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, carbonato hidratado de magnesio, carbonato de magnesio, mezcla de carbonato hidratado de magnesio y de calcio, mezcla de carbonato de magnesio y de calcio, y mezclas de los mismos.

25 23. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 19, **caracterizado** por el hecho de que dicho relleno mineral es una sustancia inorgánica elegida a partir de: fibras de vidrio, caolín calcinado, carbonato de calcio o mezclas de los mismos.

30 24. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) satisface las características retardantes de la llama de acuerdo con el estándar IEC 332/3C.

35 25. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) se obtiene mediante extrusión.

40 26. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 25, **caracterizado** por el hecho de que la etapa de expansión de dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) se lleva a cabo durante dicha extrusión mediante la adición de un agente de expansión.

45 27. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según la reivindicación 26, **caracterizado** por el hecho de que dicha expansión se obtiene mediante la inyección de un gas a alta presión.

50 28. Cable autoextinguible (20, 30, 40) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por el hecho de que, después de la expansión, dicho material polimérico se somete a una etapa de reticulación.

55 29. Procedimiento para dar a un cable (20, 30, 40) propiedades retardantes de la llama y de resistencia al impacto, **caracterizado** por el hecho de que se da a dicho cable (20, 30, 40) al menos un revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) que comprende un material polimérico expandido que incorpora al menos un agente ignífugo.

60 30. Procedimiento según la reivindicación 29, **caracterizado** por el hecho de que dicho revestimiento retardante de la llama (21, 31, 41) se obtiene mediante extrusión.

50

55

60

65

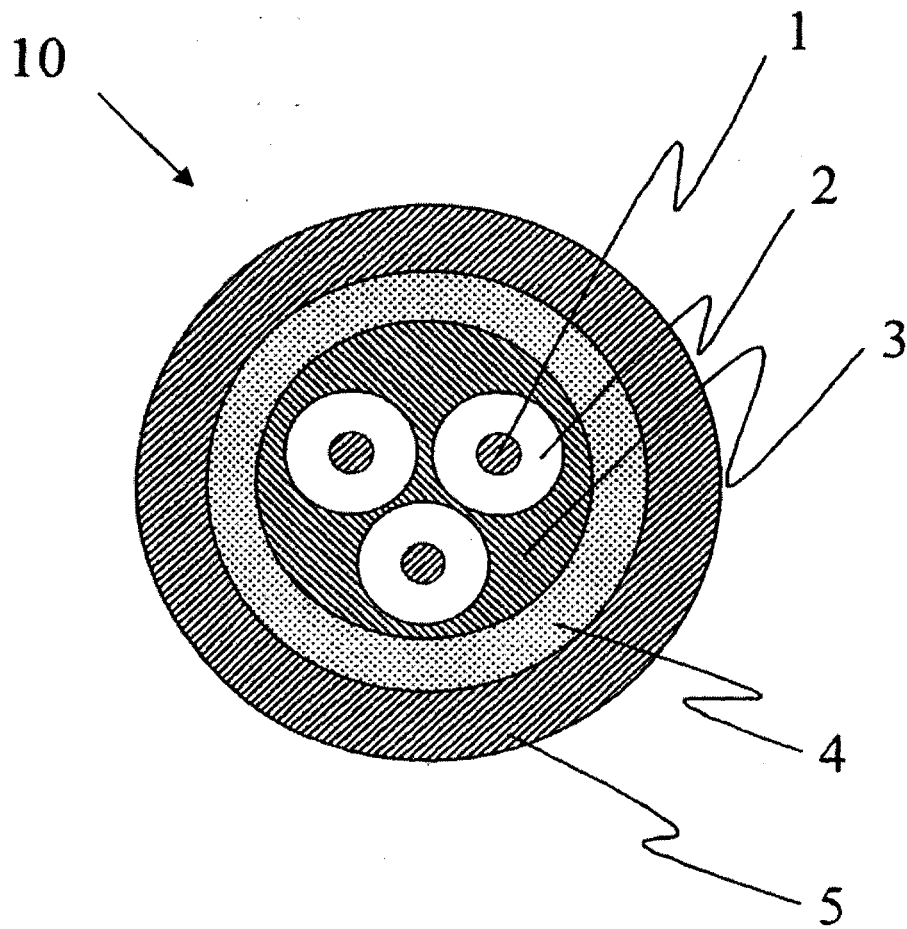


Fig. 1

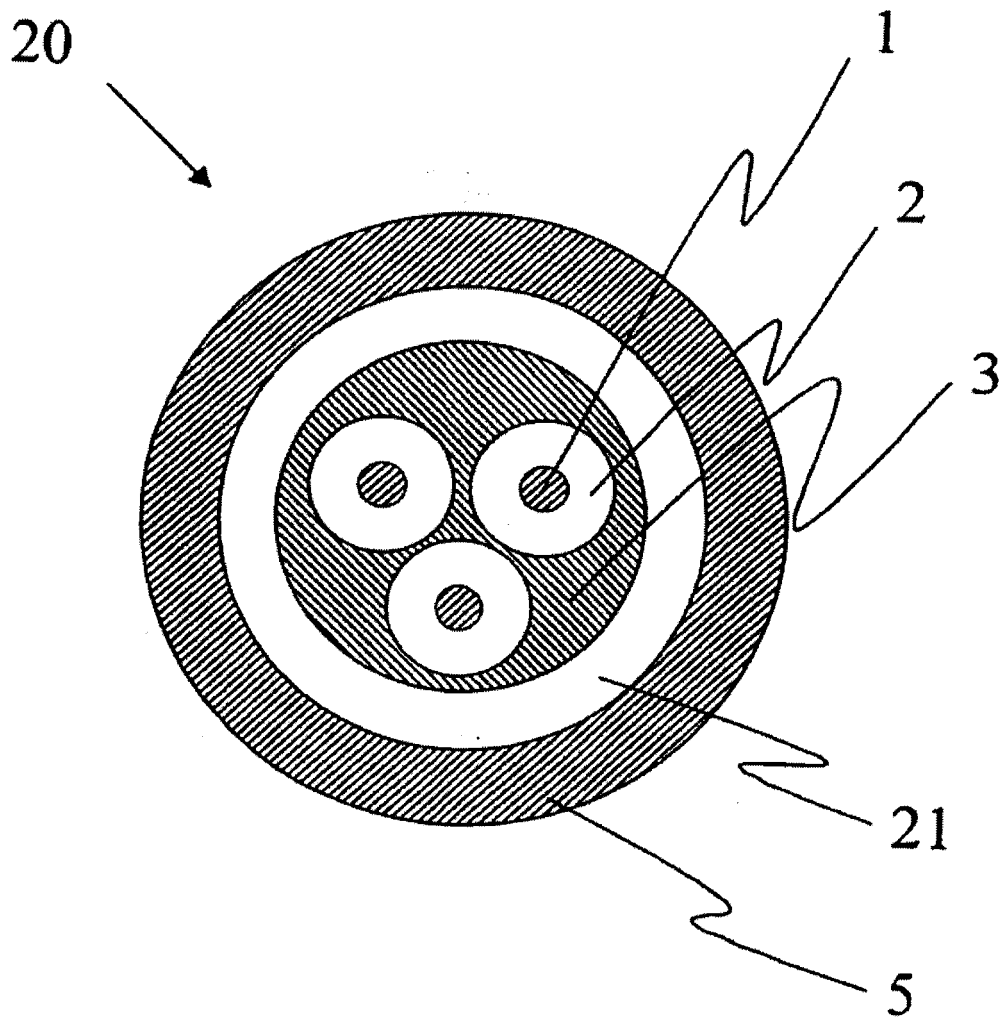


Fig. 2

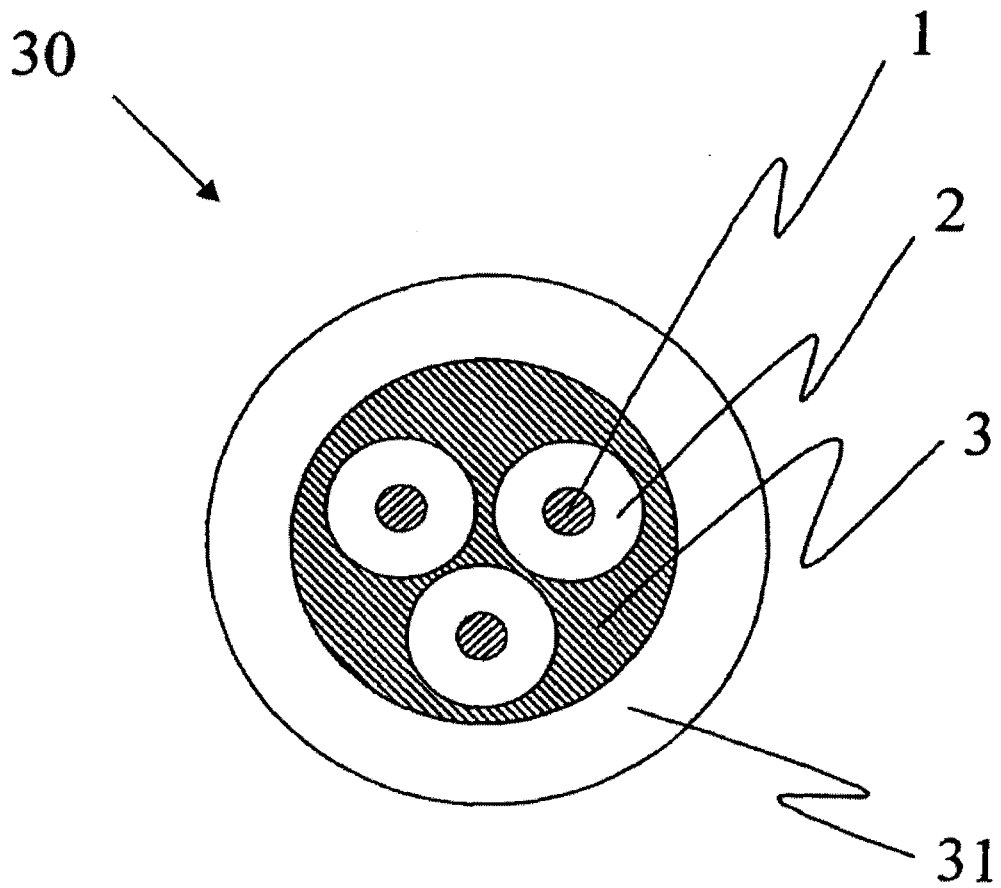


Fig. 3

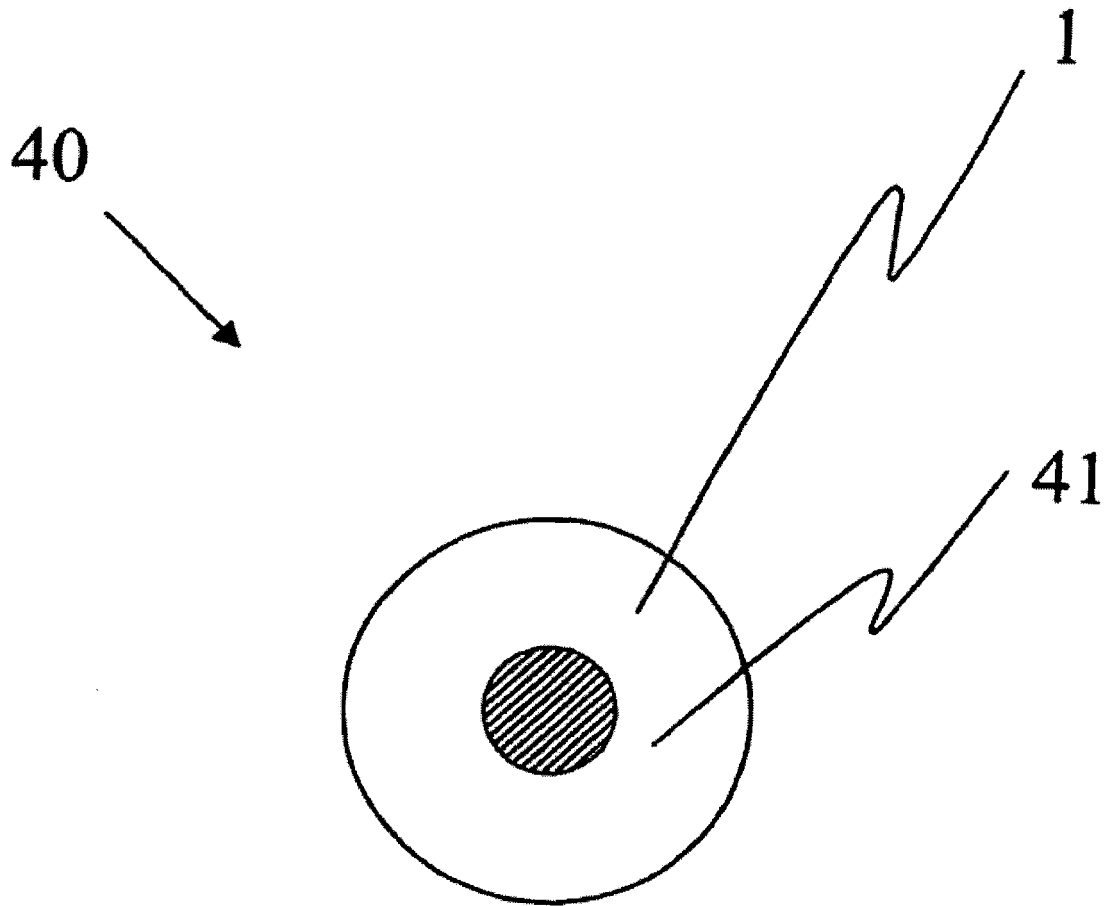


Fig. 4